

**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT**

**PAR  
ANNE-MICHÈLE LAUNOIS**

**« NOUVEAUX AGENTS OXYDANTS UTILISÉS DANS LE DÉSENCRAGE:  
PEROXYDE ACTIVÉ, PERBORATE, PERBORATE ACTIVÉ,  
EFFICACITÉ ET EFFET SUR L'ENVIRONNEMENT »**

**DÉCEMBRE 1997**

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

## REMERCIEMENTS

---

Je tiens à remercier tout d'abord le Docteur Claude Daneault qui m'a accueillie au Centre de Recherche en Pâtes et Papiers et qui, grâce à ses connaissances, son expérience et sa disponibilité constante a su transformer cette maîtrise en travail agréable.

Merci tout spécial à Céline Leduc pour son savoir, son expérience et sa patience dont j'ai pu bénéficier largement et constamment durant ce travail.

Mercis particuliers au Docteur Sylvain Robert et au Docteur Henri-Claude Lavallée dont la disponibilité et les explications m'ont rendu de grands services.

Une pensée également pour mes collègues de laboratoire sans qui l'équipe aurait été moins parfaite.

Enfin, un merci tout particulier encore à Dave pour sa patience et son soutien.

## RÉSUMÉ

---

Dans le but de répondre à des exigences environnementales américaines de plus en plus sévères et de diminuer les quantités de déchets envoyés aux sites d'enfouissement, les usines de pâtes et papiers tendent actuellement de récupérer les vieux papiers pour les recycler. L'utilisation d'agent oxydant, tel que le peroxyde d'hydrogène, pour le blanchiment de la pâte désencrée de vieux papiers journaux permet d'obtenir les niveaux de blancheur exigés par le marché. Toutefois, cet oxydant démontre une efficacité à des températures élevées, supérieures à 60°C. L'utilisation d'un activateur tel que le tétraacétyléthylènediamine (TAED), combiné au peroxyde, est une alternative qui permet de diminuer la température de réaction, tout en maintenant le niveau d'efficacité de ce dernier. Le perborate de sodium s'avère une autre alternative puisque celui-ci est un générateur de peroxyde. Ce travail de recherche a pour but d'évaluer l'utilisation du peroxyde activé, du perborate et du perborate activé dans l'étape de trituration d'un procédé de désencrage par flottation. Les résultats de cette étude démontrent de façon significative qu'il est possible de diminuer les concentrations initiales de 33% de peroxyde et de 42% de perborate par l'ajout d'activateur, tout en maintenant le niveau de blancheur exigé par le marché. L'analyse environnementale des effluents liquides des procédés de désencrage démontre que le perborate activé permet d'atteindre la blancheur exigée tout en maintenant les niveaux des matières en suspension et de demande biochimique en oxygène les plus bas possible. Une augmentation de la toxicité est cependant observée lorsque le perborate activé est mis en contact avec les fibres de papier.

**Mots clés :** Désencrage, Peroxyde d'hydrogène, Perborate de sodium, Activateur, Blanchiment, Environnement, Matières en suspension, DBO<sub>5</sub>, Toxicité, Coût de production.

## TABLE DES MATIÈRES

---

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>i</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>ii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>iii</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>x</b>
<b>LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS.....</b>	<b>xii</b>
<b>CHAPITRE I                      INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE II                      CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ET    PROBLÉMATIQUE .....</b>	<b>4</b>
2.1      Impression du papier .....	4
2.2      Composition des encres .....	5
2.3      Adhérence des encres sur le papier et leur séchage .....	7
2.4      Désencrage du papier.....	8
2.4.1 La trituration .....	9
2.4.2 L'élimination de l'encre .....	11
2.4.2.1 Le lavage.....	12
2.4.2.2 La flottation .....	12
2.4.2.3 Les paramètres importants de la flottation.....	15
2.4.2.4 Les rejets de la flottation.....	19
2.5      Utilisation d'agent de blanchiment dans le désencrage.....	20
2.5.1 Blanchiment dans le tritrateur .....	21
2.5.2 Blanchiment avant l'étape de flottation .....	22
2.5.3 Blanchiment après l'étape de flottation .....	22

2.6	Aspect environnemental du procédé de désencrage .....	22
2.6.1	Le peroxyde d'hydrogène .....	22
2.6.2	Le perborate de sodium et le TAED .....	24
2.7	Détermination des propriétés optiques du papier .....	24
2.7.1	La blancheur ISO .....	24
2.7.2	La concentration effective en encre résiduelle (ERIC) .....	26
2.7.3	L'opacité.....	26
2.7.4	Le coefficient de diffusion de la lumière .....	27
2.7.5	Le coefficient d'absorption de la lumière.....	28
2.8	Détermination des propriétés physiques du papier .....	28
2.8.1	La longueur de rupture.....	28
2.8.2	L'indice d'éclatement.....	29
2.8.3	L'indice de déchirure.....	29
2.9	Calculs des coûts de production .....	30
2.10	Détermination quantitative des propriétés environnementales.....	30
2.10.1	pH et température des rejets aqueux .....	31
2.10.2	Matières en suspension (MES) et solides dissous (SD) contenus dans les rejets aqueux.....	31
2.10.3	Matière organique des rejets aqueux.....	31
2.10.3.1	La demande biochimique en oxygène (DBO <sub>5</sub> ) .....	31
2.10.3.2	La demande chimique en oxygène (DCO).....	33
2.10.4	Toxicité des rejets aqueux .....	33
2.11	Objectifs du travail .....	35
2.11.1	Le peroxyde d'hydrogène .....	32
2.11.2	Le perborate de sodium.....	37
2.11.3	L'addition de l'activateur .....	38
<b>CHAPITRE III</b>	<b>MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES .....</b>	<b>39</b>
3.1	Échantillonnage .....	39
3.2	Étapes du procédé de désencrage .....	39

3.2.1	La trituration .....	39
3.2.2	La flottation.....	40
3.3	Détermination des propriétés optiques du papier .....	41
3.4	Détermination des propriétés physiques du papier .....	41
3.5	Calculs des coûts de production .....	42
3.6	Détermination quantitative des propriétés environnementales.....	43
3.6.1	pH et température des rejets aqueux .....	44
3.6.2	Matières en suspension (MES) et solides dissous (SD) contenus dans les rejets aqueux .....	44
3.6.3	Matière organique des rejets aqueux.....	44
3.6.3.1	La demande biochimique en oxygène (DBO <sub>5</sub> ) .....	44
3.6.3.2	La demande chimique en oxygène (DCO).....	45
3.6.4	Toxicité des rejets aqueux .....	45
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>46</b>
4.1	Conditions optimales pour chaque agent oxydant.....	46
4.1.1	Le peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	46
4.1.1.1	Détermination de la charge de peroxyde à ajouter dans le tritrateur .....	46
4.1.1.2	Reproductibilité des résultats.....	47
4.1.1.3	Détermination du Rapport Total Alkali (RTA) pour une charge de 1,50% de peroxyde .....	47
4.1.1.4	Reproductibilité des résultats.....	48
4.1.1.5	Vérification de l'efficacité du peroxyde dans le tritrateur .....	49
4.1.2	Le peroxyde activé (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + TAED).....	49
4.1.2.1	Détermination du RTA pour l'addition de TAED (Rapport Molaire TAED/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (RM) = 0,3) .....	49
4.1.2.2	Reproductibilité des résultats.....	50
4.1.2.3	Variation des RM pour le TAED.....	51

4.1.2.4 Diminution de la concentration de peroxyde pour maintenir 60% ISO .....	51
4.1.3 Conditions optimales pour le peroxyde et le peroxyde activé .....	52
4.1.4 Le perborate de sodium (SPB) .....	53
4.1.4.1 Détermination de la charge de perborate à ajouter dans le tritrateur .....	53
4.1.4.2 Reproductibilité des résultats .....	53
4.1.4.3 Détermination du RTA pour une charge de 5,10% de perborate .....	54
4.1.4.4 Reproductibilité des résultats .....	55
4.1.4.5 Vérification de l'efficacité du perborate dans le tritrateur .....	55
4.1.5 Le perborate activé (SPB + TAED) .....	55
4.1.5.1 Détermination du RTA pour l'addition de TAED (RM = 0,3) .....	55
4.1.5.2 Reproductibilité des résultats .....	56
4.1.5.3 Diminution du RM pour maintenir 60% ISO .....	57
4.1.5.4 Reproductibilité des résultats .....	58
4.1.5.5 Diminution de la concentration du perborate pour maintenir 60% ISO et variation du RTA .....	58
4.1.5.6 Diminution supplémentaire de la concentration du perborate pour maintenir 60% ISO et variation du RTA .....	59
4.1.6 Conditions optimales pour le perborate et le perborate activé .....	60
4.2 Comparaison des efficacités des divers agents oxydants: peroxyde, peroxyde activé, perborate, perborate activé .....	60
4.2.1 Propriétés optiques .....	60
4.2.1.1 Blancheur et coordonnée de couleur b* .....	60



4.2.1.2	Mesure de la concentration effective en encre résiduelle (ERIC).....	63
4.2.1.3	Opacité du papier .....	64
4.2.1.4	Coefficient de diffusion et coefficient d'absorption de la lumière du papier .....	65
4.2.2	Propriétés physiques .....	67
4.2.3	Coûts de production .....	69
4.2.4	Analyse environnementale.....	71
4.2.4.1	pH et la température.....	71
4.2.4.2	Matières en suspension et solides dissous .....	72
4.2.4.3	Demande chimique en oxygène (DCO) et demande biochimique en oxygène après cinq jours (DBO <sub>5</sub> ).....	81
4.2.4.4	Toxicité .....	86
4.2.4.5	Normes environnementales .....	87
<b>CHAPITRE V</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>89</b>
<b>CHAPITRE VI</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>91</b>

## LISTE DES TABLEAUX

---

2.1	Comparaison des différentes encres des papiers journaux.....	6
3.1	Variations des charges des essais.....	40
3.2	Prix des produits chimiques.....	42
3.3	Calcul des coûts de production du blanchiment au peroxyde activé .....	43
4.1	Variation de la charge de peroxyde.....	46
4.2	Reproductibilité des résultats de variation de la charge de peroxyde .....	47
4.3	Variation du RTA pour une charge de 1,50% de peroxyde .....	48
4.4	Reproductibilité des résultats de variation du RTA pour une charge de 1,50% de peroxyde.....	48
4.5	Désencrage sans ajout de peroxyde (désencrage conventionnel).....	49
4.6	Variation du RTA pour un RM de 0,3 (peroxyde).....	50
4.7	Reproductibilité des résultats de variation du RTA pour un RM de 0,3 (peroxyde) .....	50
4.8	Variation des RM pour l'activateur dans les désencrages au peroxyde .....	51
4.9	Diminution de la concentration en peroxyde avec variation du RTA.....	52
4.10	Variation de la charge de perborate .....	53
4.11	Reproductibilité des résultats de variation de la charge de perborate.....	54
4.12	Variation du RTA pour une charge de 5,10% de perborate.....	54
4.13	Désencrage sans ajout de perborate (désencrage conventionnel) .....	55
4.14	Variation du RTA pour un RM de 0,3 (perborate) .....	56
4.15	Reproductibilité des résultats de variation du RTA pour un RM de 0,3 (perborate) .....	56

4.16	Variation des RM pour l'activateur dans les désencrages au perborate.....	57
4.17	Reproductibilité des résultats de la variation des RM pour l'activateur dans les désencrages au perborate.....	58
4.18	Variation de la concentration en perborate et variation du RTA .....	59
4.19	Variation supplémentaire de la concentration en perborate et variation du RTA.....	59
4.20	Valeurs de ERIC pour le peroxyde et le peroxyde activé .....	63
4.21	Valeurs de ERIC pour le perborate et le perborate activé.....	63
4.22	Valeurs de l'opacité pour le peroxyde et le perborate .....	65
4.23	Coûts de production pour le peroxyde et le perborate (avec et sans activateur) .....	70
4.24	Concentrations des produits chimiques utilisés .....	72
4.25	Valeurs des DCO et DBO <sub>5</sub> dans la mousse d'encre pour les désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate.....	82
4.26	Valeurs des DCO et DBO <sub>5</sub> dans l'eau de formation des feuilles pour les désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate.....	84
4.27	Analyse environnementale globale des résultats.....	88

## LISTE DES FIGURES

---

2.1	Procédé d'impression offset .....	4
2.2	Procédés de fixation de l'encre.....	7
2.3	Procédé classique de désencrage.....	8
2.4	Modèle de décrochage de l'encre .....	9
2.5	Élimination de l'encre .....	12
2.6	Mécanisme de la flottation.....	13
2.7	Relation de taille bulle/particule pour une flottation optimale .....	16
2.8	Forces de tension des interfaces.....	16
2.9	Mouillabilité des solides .....	17
2.10	Pourcentage d'élimination de l'encre en fonction de l'angle de contact .....	17
2.11	Influence du temps de flottation sur l'élimination de l'encre .....	19
2.12	Rejets d'un système de désencrage par flottation.....	19
2.13	Points d'addition des agents de blanchiment pour la pâte désencrée .....	20
2.14	Mesure de blancheur .....	25
2.15	Coordonnées de couleur L*, a*, b* (CIE Lab) .....	25
3.1	Cellule de flottation Voith .....	40
4.1	Efficacité de désencrage pour le peroxyde d'hydrogène .....	61
4.2	Efficacité de désencrage pour le perborate de sodium.....	62
4.3	Coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière pour le peroxyde d'hydrogène .....	66
4.4	Coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière pour le perborate de sodium .....	66

4.5	Longueur de rupture.....	67
4.6	Indice d'éclatement.....	68
4.7	Indice de déchirure.....	68
4.8	Matières en suspension et solides dissous (mg/L) pour l'addition de peroxyde d'hydrogène avec et sans TAED .....	73
4.9	Matières en suspension et solides dissous (mg/L) pour l'addition de perborate de sodium avec et sans TAED .....	75
4.10	Matières en suspension et solides dissous (kg/t) pour l'addition de peroxyde d'hydrogène avec et sans TAED.....	77
4.11	Matières en suspension et solides dissous (kg/t) pour l'addition de perborate de sodium avec et sans TAED .....	79
4.12	Rapports DCO/DBO <sub>5</sub> de la mousse d'encre pour les désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate avec et sans TAED .....	81
4.13	Rapports DCO/DBO <sub>5</sub> de l'eau de formation des feuilles pour les désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate.....	84
4.14	Toxicité pour l'addition de peroxyde d'hydrogène avec et sans TAED .....	86
4.15	Toxicité pour l'addition de perborate de sodium avec et sans TAED.....	87

## LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

---

DBO <sub>5</sub>	Demande biochimique en oxygène après 5 jours
DCO	Demande chimique en oxygène
DTPA	Acide diéthylènetriaminepentaacétique
EC <sub>50</sub>	Concentration effective inhibant 50% de la population bactérienne de l'essai de toxicité
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
ERIC	Concentration effective en encre résiduelle
MES	Matières en suspension
PAA	Acide peracétique
RM	Rapport molaire TAED/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
RTA	Rapport total alcali
SD	Solides dissous
ST	Solides totaux
TAED	Tétraacétyléthylènediamine
TMSA	Tonne métrique séchée à l'air
\$US	Dollar américain

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

---

De façon à respecter les exigences environnementales américaines de plus en plus sévères concernant l'utilisation de fibres recyclées contenues dans le papier journal, lesquelles auront pour effet de diminuer les quantités de déchets envoyés au site d'enfouissement, afin de tenir également compte de l'épuisement de la forêt et de l'éloignement des réserves de bois, les usines canadiennes de pâtes et papiers récupèrent les vieux papiers pour les recycler (1). Les produits du papier représentent en effet une part importante, de l'ordre de 40%, des déchets domestiques (2) dont environ 4% est du papier journal (3).

La solution des sites d'enfouissement ne représente plus la seule alternative; le nombre de ces sites diminue et les coûts de cet enfouissement ne cessent d'augmenter.

Depuis plusieurs années, ressources, pollutions et consommation d'énergie sont les sujets d'intérêts principaux dans les industries de pâtes et papiers. L'utilisation de fibres recyclées présente des bénéfices en termes de protection des ressources et d'économies d'énergie. Concernant la conservation des ressources, le bénéfice est clair: lorsque les fibres sont réutilisées, une moins grande quantité de fibres vierges est nécessaire pour produire le même papier. Pour ce qui est de l'énergie, une mise en pâte faite à partir de fibres recyclées permet une économie de  $17.10^6$  kJ/tonne de pâte par rapport à la même opération avec 100% de fibres vierges (4).

D'autre part, nous assistons à une demande de plus en plus accrue de fibres recyclées pour le papier journal. Quelques 40% des fibres du papier journal devront être des fibres recyclées d'ici l'an 2000 en raison d'exigences américaines pour l'exportation. Outre le papier journal pour lequel nous limiterons notre étude, les fibres recyclées peuvent également être utilisées pour les papiers impression et écriture, les papiers couchés ou

encore les cartons. Cependant, le consommateur exige actuellement que le papier qu'il utilise soit du papier recyclé mais conservant un niveau de blancheur élevé.

Pour maintenir la qualité du produit fabriqué à partir de fibres recyclées, l'encre représente un obstacle majeur; il faut donc procéder à un désencrage qui devra être efficace et parfaitement adapté au type de produit fini désiré. La complexité du désencrage se rencontre à différents niveaux: les multiples compositions chimiques des encres, les procédés d'impression, le taux d'adhésion de l'encre sur le papier, les problèmes de mise en pâte des vieux papiers, le décrochage et la dispersion de l'encre, sont autant de paramètres qui rendent difficile le désencrage du papier journal en particulier.

Les techniques utilisées à l'heure actuelle dans les usines de désencrage ne sont malheureusement pas sans causer de problèmes du point de vue environnemental. En effet, le procédé de désencrage génère un résidu solide correspondant à 20% en poids du papier recyclé. L'impact de ce procédé sur l'environnement est double puisque l'on doit considérer la production de rejets solides et son implication sur les effluents. Ces rejets sont constitués de charges, de films plastiques, de colles, de fibres, d'acides gras et d'encres mais aussi des produits chimiques utilisés pour maintenir la blancheur du papier à un niveau acceptable pour le consommateur (5).

Le niveau de blancheur requis est actuellement atteint en utilisant des agents oxydants, comme le peroxyde d'hydrogène. Il serait par ailleurs intéressant d'étudier le comportement d'un autre agent oxydant tel que le perborate de sodium qui pourrait être une alternative à l'utilisation du peroxyde. Les études effectuées avec le perborate dans le domaine des pâtes et papiers sont peu nombreuses (6) et ne concernent pas le désencrage des papiers. Il existe par contre de nombreux travaux traitant de l'application du perborate dans les détergents et autres produits de lavage pour textiles, où il a démontré une certaine efficacité (7-8-9). Puisque le perborate est efficace dans le domaine des détergents textiles, notre étude portera également sur l'évaluation de cet



agent dans le procédé de désencrage des vieux papiers. Cependant, ces agents oxydants démontrent une efficacité à des températures assez élevées, supérieures à 60°C.

L'utilisation d'un activateur, combiné à un agent oxydant, permettrait de diminuer la température d'action de ce dernier, tout en maintenant le niveau d'efficacité obtenu à haute température. Cette nouvelle alternative doit être explorée pour permettre aux usines canadiennes de pâtes et papiers de demeurer compétitives à l'intérieur du marché mondial.

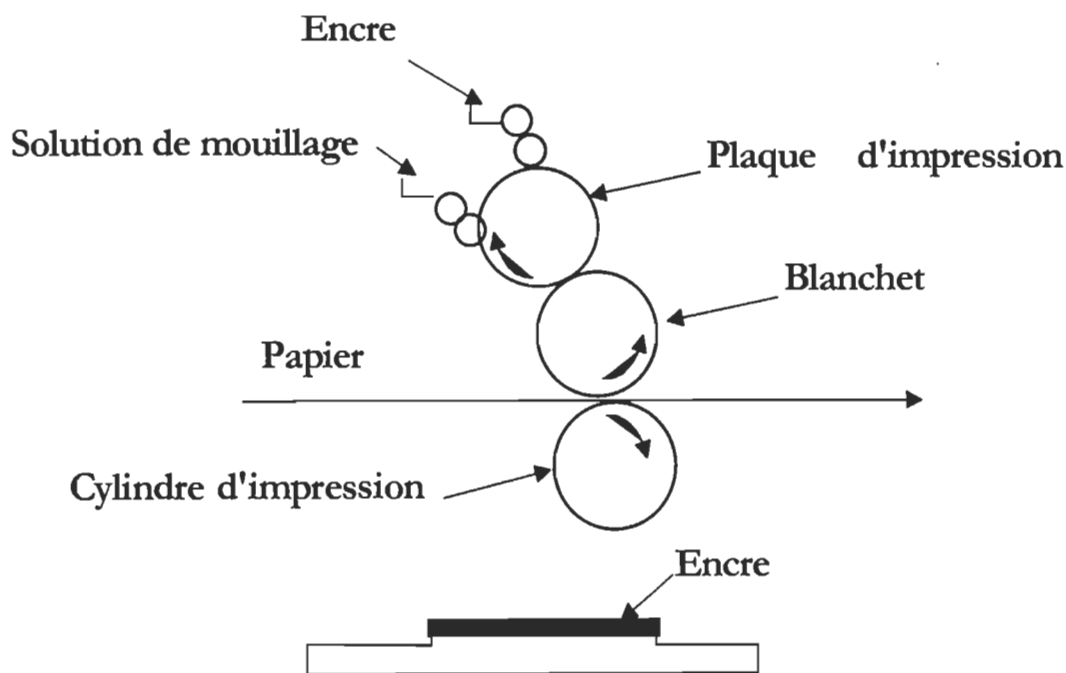
## CHAPITRE 2

### CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES ET PROBLÉMATIQUE

#### 2.1 IMPRESSION DU PAPIER

Il existe différents types d'impressions du papier journal: le procédé offset ou lithographique représente en Amérique du Nord 65% des salles de presses, le procédé letterpress ou typographique pour 30% et le procédé flexographique qui n'occupe qu'une petite part, à savoir plus ou moins 5% du marché (10).

Cette étude se fera exclusivement sur le procédé d'impression offset du papier journal tel qu'illustré à la figure 2.1.



**FIGURE 2.1** Procédé d'impression offset (11).

L'encre utilisée dans le procédé d'impression offset est une encre appelée grasse; en effet, la distinction entre les zones imprimées et non imprimées est basée sur la répulsion de

l'eau et de l'huile, le véhicule. La plaque d'impression est tout d'abord imprégnée par la solution de mouillage (eau) dans les zones où aucun caractère ne devrait apparaître. L'encre est transférée depuis l'encrier à des rouleaux encres qui homogénéisent le film d'encre et ensuite elle est appliquée sur la plaque d'impression en aluminium aux endroits où apparaîtront les caractères sur le papier. Comme le véhicule de l'encre est constitué d'huile et que celle-ci est non miscible avec l'eau de mouillage, les deux liquides ne se mélangeront pas, assurant ainsi une bonne lisibilité de l'impression. L'encre est alors transférée au blanchet (matériau compressible) avant d'être reportée sur le papier.

## **2.2 COMPOSITION DES ENCRE**

---

La composition chimique des encres a également toute son importance. Les encres contiennent toujours des pigments, dans des proportions pouvant aller de 10% à 20% selon le type d'encre, et de l'agent véhiculant. Les encres sont présentes dans le système sous forme de particules semi-circulaires de dimensions variées et sont déposées sur la feuille de papier lors de l'impression.

Les pigments, responsables du contraste sur le papier imprimé, sont composés de noir de carbone et de métaux tels que le titane, le plomb, le zinc, l'aluminium, le magnésium, le chrome, le cadmium, le mercure, le cuivre ou le cobalt. Les pigments ne servent pas uniquement à donner la couleur; ils sont utilisés également pour conférer à l'encre les propriétés physiques d'opacité, de densité, de viscosité, de qualité d'impression (12).

Les véhicules aident le transfert des pigments à l'état fluide sur la feuille et permettent les liaisons encre-feuille (13). En général, l'encre doit demeurer à l'état liquide tant qu'elle n'a pas été déposée sur le papier et, une fois cette étape franchie, elle doit sécher complètement et assez rapidement afin d'éviter le maculage.

Les encres contiennent également plusieurs autres constituants. On retrouve, entre autres, des dispersants, des lubrifiants, des agents de séchage tels que les sels de cobalt, de manganèse ou de plomb. Ceux-ci vont catalyser l'oxydation des huiles de séchage et peuvent donc être utilisés dans le cas des encres à séchage par oxydation. On trouve également des cires qui confèrent à l'encre des propriétés de résistance au glissement et au pressage, des plastifiants, des antioxydants, des vernis ou encore des anti-mousses (12).

Des liants sont également présents dans la composition des encres et sont généralement constitués d'une résine. Leur utilité est de permettre la dispersion des pigments et de les retenir à la surface du papier après l'impression.

Les encres utilisées dans le procédé d'impression offset contiennent en outre de l'huile de lin, en faible proportion, du distillat de pétrole et des résines aromatiques. Ce sont des encres très visqueuses qui contiennent une plus forte proportion de pigments que les autres types d'encres. Le tableau 2.1 montre les principaux éléments constitutifs des encres noires pour le papier journal.

**TABLEAU 2.1 Comparaison des différentes encres des papiers journaux (14).**

ENCRE	PIGMENT	LIANT	VÉHICULE	ADDITIFS
<b>Flexo-graphique</b>	Noir de carbone 12% - 15%	Résine acrylique 9% - 12%	Eau 65% - 77%	Anti-mousse, cires, dispersants
<b>Offset</b>	Noir de carbone 16% - 20%	Résine alkyle 0% - 15%	Huile minérale 55% - 80%	Cires
<b>Letterpress</b>	Noir de carbone 10% - 15%	Résines variées 0% - 15%	Huile minérale 70% - 90%	Cires

Il est important de constater que la différence majeure entre les encres offset ou letterpress et les encres flexographiques se situe au niveau de la composition chimique

du véhicule, constitué d'huile pour les deux premiers types d'encre et d'eau pour l'encre flexographique.

### 2.3 ADHÉRENCE DES ENCRE SUR LE PAPIER ET LEUR SÉCHAGE

L'adhérence des encres sur le papier joue un rôle assez important. Il faut déterminer si celle-ci est de nature d'adsorption physique ou de liens chimiques entre l'encre et les fibres.

Le terme "séchage" peut être défini par tout procédé résultant de la transformation d'une encre fluide en une forme plus rigide. Une encre est en général considéré comme sèche quand l'impression de celle-ci ne coule pas et n'est pas transférée sur un autre substrat mis en contact avec elle. Ce changement d'état s'opère selon deux mécanismes principaux: l'absorption du véhicule de l'encre dans les pores du papier et la solidification de l'encre à la surface du papier. Cependant, la fixation de l'encre dépend de la nature du véhicule utilisé; il y a donc diverses réactions chimiques et physiques possibles dont les principales sont l'oxydation, l'évaporation des solvants et l'absorption ainsi qu'illustrées à la figure 2.2 (15).

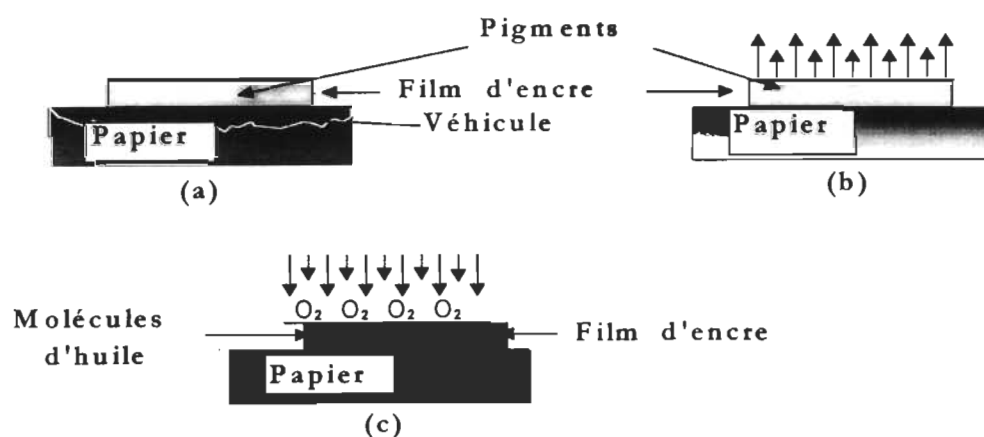


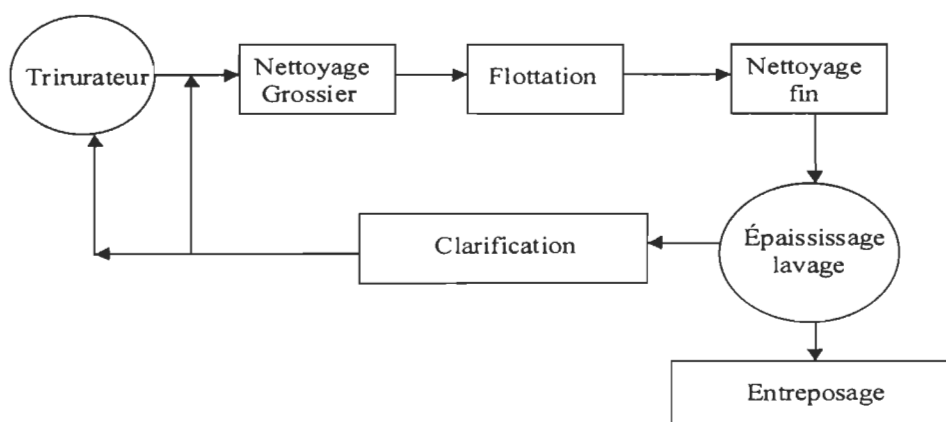
FIGURE 2.2 Procédés de fixation de l'encre (15).

L'absorption de l'encre sur le papier est la première étape de l'impression. La pénétration du véhicule dans le papier permet aux pigments de demeurer en surface (a). Les solvants contenus dans l'encre vont ensuite s'évaporer (b) et l'oxydation par l'air peut alors commencer. En présence d'oxygène, certaines huiles végétales insaturées contenues dans l'encre vont se polymériser pour donner des composés de plus haut poids moléculaire (c).

## 2.4 DÉSENCRAGE DU PAPIER

---

Le désencrage des vieux papiers consiste à éliminer de la suspension fibreuse l'encre qui a été déposée à la surface du papier au cours de l'impression pour obtenir une pâte propre ayant un niveau de qualité compatible avec son incorporation dans la fabrication du papier. Cette opération s'effectue en deux étapes fondamentales: le décrochage de l'encre de la surface du papier et l'élimination de l'encre de la suspension fibreuse. La trituration constitue la première des deux étapes tandis que l'élimination de l'encre se fait le plus couramment soit par lavage, soit par flottation. Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons la flottation. Le procédé classique de désencrage est montré à la figure 2.3; il inclut une unité de flottation suivi d'une unité de lavage.

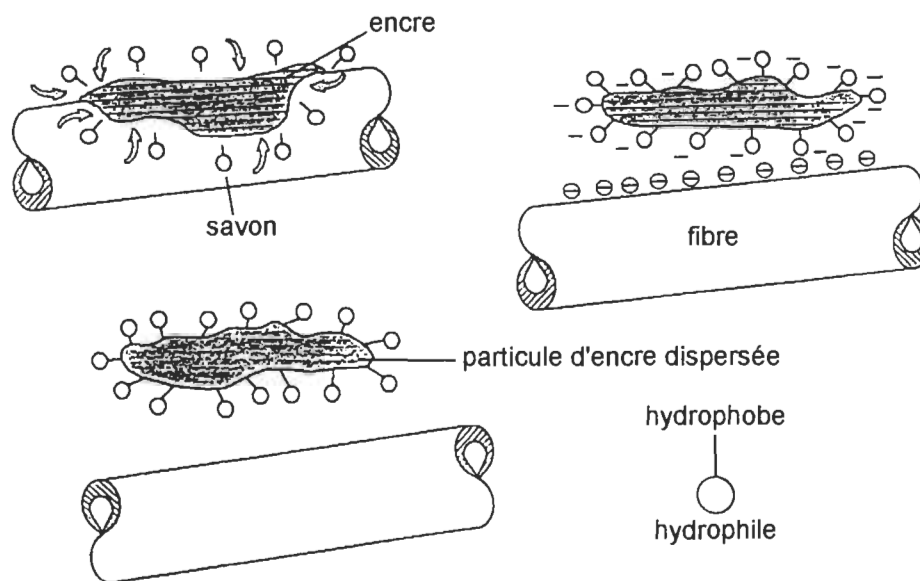


**FIGURE 2.3 Procédé classique de désencrage (16).**

### 2.4.1 La trituration

Le but de la trituration est de mettre en suspension les fibres et de décrocher l'encre de ces mêmes fibres. L'opération consiste tout d'abord à faire gonfler les fibres par absorption d'eau pour affaiblir les liens encre-fibre et ainsi décrocher partiellement l'encre. Un des paramètres qui influence l'efficacité de l'étape de remise en pâte est sans contredit la consistance. C'est elle en effet qui régit la consommation d'énergie, fixe la dispersion plus ou moins importante des particules d'encre, permet l'amélioration de l'efficacité des produits chimiques ou encore détermine le gain de blancheur de la pâte. Elle varie généralement de 4% à 15% (17).

Le décrochage de l'encre proprement dit est dépendant aussi de plusieurs paramètres: la composition et le séchage de l'encre, la température et l'action mécanique (friction entre les fibres et forces hydrodynamiques dans le tritrateur). Il existe cependant un modèle de mécanisme qui tend à expliquer le décrochage de l'encre tel que montré à la figure 2.4.



**FIGURE 2.4 Modèle de décrochage de l'encre (17).**

Le savon d'acide gras va abaisser la tension superficielle de l'eau et faciliter ainsi le mouillage du papier. Une fois la particule d'encre détachée de la fibre, le savon, par

micellisation, stabilise celle-ci dans la phase aqueuse. Ceci est dû à l'existence d'une partie hydrophile dirigée vers le milieu aqueux et d'une extrémité hydrophobe orientée vers la particule d'encre détachée. Afin d'améliorer le décrochage et de conserver les propriétés des fibres, un certain nombre de réactifs chimiques sont additionné au papier lors de la mise en pâte dans le tritrateur.

Le décrochage de l'encre nécessite une trituration en milieu basique,  $\text{pH}=9,5-10,5$ . L'hydroxyde de sodium permet d'atteindre le pH désiré et a également pour but de faire gonfler les fibres, améliorant ainsi le décrochage physique de l'encre, saponifiant le véhicule de l'encre, ce qui facilite alors le détachement sous forme de particules. Toutefois, l'ajout de cette base provoque un jaunissement de la pâte.

Le silicate de sodium permet également d'augmenter le pH mais aussi de séquestrer certains ions métalliques présents dans l'eau en formant une structure colloïdale. Pour cette raison, il est souvent considéré comme un stabilisateur de l'environnement du peroxyde plutôt que du peroxyde lui-même (18-19).

De l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) est également ajouté pour compléter la séquestration des ions métalliques. Cet agent complexant transforme les ions des métaux lourds et alcalino-terreux en complexes stables et solubles dans l'eau, ce qui permet ainsi de stabiliser le peroxyde d'hydrogène (20-21).

L'ajout d'un agent tensioactif ou surfactant (savon d'acide gras) va modifier les caractéristiques des interfaces du système. Celui-ci abaisse la tension superficielle de l'eau et facilite le mouillage des vieux papiers. Les savons d'acide gras utilisés agissent par micellisation ou enrobage des particules d'encre et permettent de les stabiliser en phase liquide. Les molécules d'agents tensioactifs sont en effet polaires à une extrémité et non polaires à l'autre. En milieu aqueux, la partie non polaire est adsorbée par les substances hydrophobes alors que l'autre extrémité est dirigée vers le milieu aqueux,



facilitant de cette manière la mouillabilité et la dispersion des substances hydrophobes dans la suspension fibreuse (22).

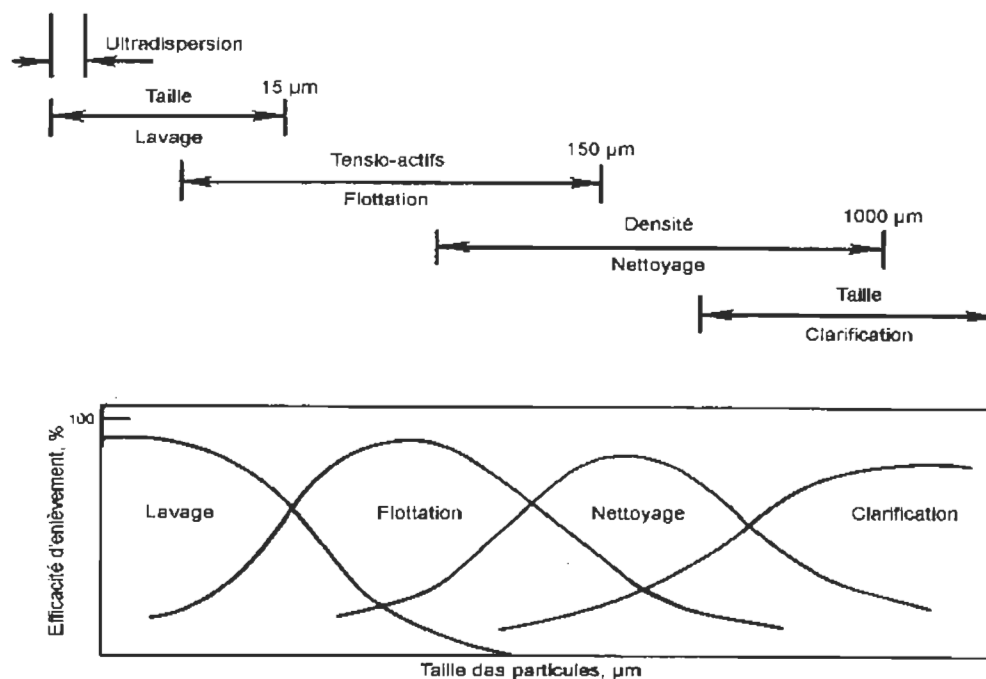
L'extrémité non polaire (hydrophobe) se compose d'une chaîne de carbone de longueur variable. Cette dernière a une influence importante sur le mécanisme de flottation. Lorsque la chaîne contient moins de 6 atomes de carbone, le caractère non polaire de la chaîne est diminué par l'extrémité polaire. Par contre, quand elle en comporte plus de 20, la chaîne devient alors insoluble. Le nombre idéal de carbone se situe entre 12 et 18 atomes (23). L'extrémité polaire est en fait un agrégat de plusieurs atomes liés, créant ainsi un moment dipolaire, et conférant donc à cette extrémité son caractère polaire hydrophile (24).

Dans le cas du désencrage, les agents tensioactifs sont adsorbés par les éléments hydrophobes comme l'encre, les charges ou encore les bulles d'air ; ils les dispersent dans la suspension et abaissent la tension superficielle du liquide, provoquant ainsi un gonflement des fibres et la formation d'une mousse stable lors de l'étape de flottation. Ces agents tensioactifs peuvent être cationiques, non-ioniques ou anioniques, comme l'oléate de sodium utilisé dans cette étude.

#### **2.4.2 L'élimination de l'encre**

L'élimination de l'encre se fait par divers procédés en fonction de la dimension des particules, tel qu'illustré à la figure 2.5.

Le but du procédé d'élimination est de séparer les fibres, l'encre et les charges présentes dans le mélange homogène de pâte afin de pouvoir réutiliser les fibres. Deux méthodes sont utilisées pour accomplir cette tâche: le lavage et la flottation.



**FIGURE 2.5 Élimination de l'encre (25).**

#### **2.4.2.1 Le lavage**

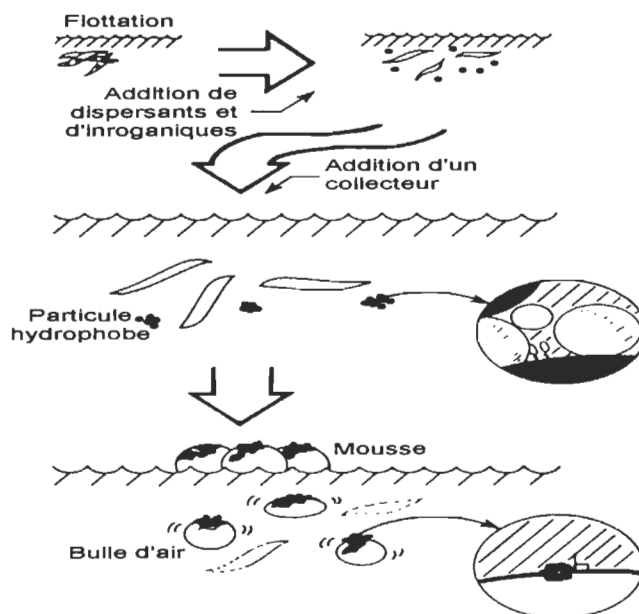
Le procédé de lavage consiste essentiellement en une opération de dilution et d'épaississement de la pâte. L'élimination des fines particules d'encre repose sur le principe de la filtration à travers un filtre ayant une dimension de mailles appropriée. L'efficacité optimale du lavage est obtenue avec des particules d'encre très petites, de l'ordre de 5 µm à 15 µm tel que montré à la figure 2.5. Les particules très petites passent au travers du tamis tandis que les fibres d'une dimension moyenne de 0,5 mm à 1,0 mm sont retenues sur la toile. Une forte consommation d'eau est nécessaire pour ce procédé qui exigera, par ce fait, le traitement d'une importante quantité d'eaux usées.

#### **2.4.2.2 La flottation**

La flottation est une opération de séparation faisant appel aux différences physiques et physico-chimiques des divers constituants de la suspension fibreuse. L'objectif de la

flottation est d'enlever les particules d'encre par attachement à des bulles d'air et de les extraire par écumage de la mousse en surface. Cette opération nécessite l'emploi d'un surfactant qui va provoquer l'agglomération des petites particules d'encre en particules plus grosses en les rendant hydrophobes. Ces agglomérats peuvent alors s'attacher à des bulles d'air injectées dans la pâte qui, en montant dans la suspension, les entraînent à la surface où il y a formation de mousse. Cette dernière est enlevée mécaniquement et envoyée vers un épaisseur afin d'y récupérer l'eau. La taille des particules d'encre "offset" comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  (26) justifie par ailleurs parfaitement l'emploi de la technique de flottation dans cette étude.

La flottation va nécessiter l'ajout de calcium qui va permettre d'atteindre une certaine dureté de l'eau (180 ppm à 200 ppm  $\text{CaCO}_3$ ) et jouer le rôle d'agent collecteur. Le savon, ajouté lors de la trituration, réagit avec les ions calcium pour former des particules de savon de calcium. Celles-ci forment alors une structure à caractère hydrophobe autour de l'encre, en diminue la charge, favorisant ainsi l'agglomération et facilite l'adhérence aux bulles d'air tel qu'illustré à la figure 2.6 (27).



**FIGURE 2.6 Mécanisme de la flottation (27).**

Les avantages de l'utilisation du système de flottation sont que l'encre est éliminée à de fortes concentrations, ce qui se traduit par un volume d'effluent assez bas, que la consommation d'eau fraîche est faible (de l'ordre de 20 m<sup>3</sup> par tonne produite) et que les pertes de 10% de fibres pour le papier journal avec la flottation sont inférieures aux pertes engendrées par le lavage (de 30% à 40%) (28). Trois phases coexistent et sont en constante interaction lors de l'étape de flottation.

- **La phase solide**

Tout élément solide présent en milieu aqueux doit obligatoirement être hydrophobe pour avoir la capacité d'être flotté. Dans le cas contraire, il sera alors nécessaire d'ajouter un agent tensioactif qui lui donnera ce caractère indispensable. La majeure partie des solides présents dans la suspension est constituée de fibres. La surface extérieure de celles-ci contient des groupements hydrophiles, responsables de leur gonflement en milieu aqueux. La haute teneur en lignine dans une pâte mécanique réduit la capacité de la fibre à absorber l'eau mais le caractère hydrophile est cependant dominant.

Un autre pourcentage des solides présents dans la suspension est constitué des charges qui sont des produits inertes ajoutés lors de la fabrication du papier et qui confèrent à ce dernier de meilleures propriétés et un plus beau fini de surface. La quantité de charges ajoutées dépend du papier formé mais le papier journal n'en contient en général que moins de 1%. Ces charges ont un caractère hydrophobe et se retrouvent donc à la surface de la suspension fibreuse lors de la flottation. Enfin, l'encre constitue la troisième part des solides présents. Grâce à l'ajout d'un agent tensioactif, les particules d'encre seront hydrophobes.

- **La phase liquide**

Tous les systèmes de désencrage par flottation vont utiliser l'eau comme phase liquide. Les molécules d'eau se lient entre elles par des ponts hydrogène, formant ainsi un liquide polaire. Tous les éléments non polaires seront également hydrophobes.

- **La phase gazeuse**

La phase gazeuse de la flottation est constituée de bulles d'air injectées au système sous forme de pression ou par mouvement mécanique.

#### **2.4.2.3 Les paramètres importants de la flottation**

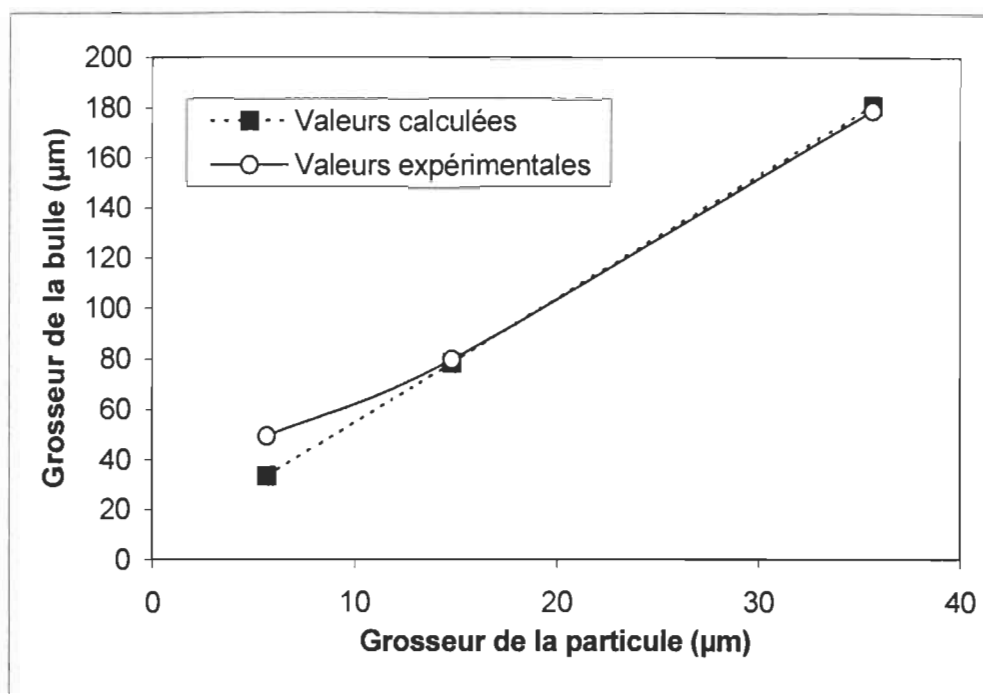
- **Les bulles d'air et la taille des particules**

Un des paramètres importants concernant la flottation est le nombre et la distribution des tailles des particules, ainsi que les caractéristiques de surface de ces particules. Le nombre de bulles d'air et leurs dimensions ainsi que l'agitation sont également des paramètres essentiels susceptibles d'affecter la flottation.

Le rôle des bulles d'air est très précis (29): il s'est avéré que seules les bulles plus grosses que 0,3 mm de diamètre étaient efficaces en raison de l'énergie suffisante qu'elles possèdent pour s'élever dans une suspension de pâte. De plus, si leur diamètre est inférieur à cette limite, les bulles se fixent aux fibres et nous avons alors une forte perte de rendement.

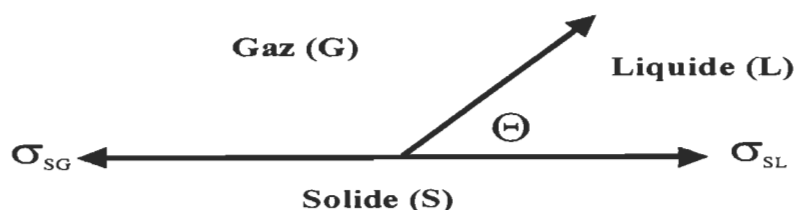
La taille des particules en rapport avec la taille des bulles a également toute son importance; si la particule est trop grosse, celle-ci va se décrocher avant même d'atteindre la surface en raison du poids de la particule et des forces de cisaillement développées dans la suspension de la pâte. Par contre, lorsque la particule est trop petite, elle n'adhérera pas à la bulle car elle ne possède pas assez d'énergie pour briser le film d'eau qui entoure la bulle d'air.

Comme le montre la figure 2.7, Szatkowski et Freyberger (30) ont déterminé la grosseur de la bulle d'air pour chaque taille de particule solide à séparer afin d'obtenir une flottation optimale.



**FIGURE 2.7 Relation de taille bulle/particule pour une flottation optimale (30).**

Lors de la flottation, les trois phases mentionnées antérieurement sont en constante interaction selon un procédé assez complexe tenant compte de l'angle de contact entre ces trois phases. Selon les travaux de White (31), pour obtenir une bonne fixation des particules solides aux bulles d'air, l'angle de contact ( $\theta$ ) entre les particules et les bulles est très important. Cet angle est en réalité une mesure quantitative de la mouillabilité des solides et dépend des tensions d'interface des trois phases en équilibre. La figure 2.8 est la représentation de ces forces de tension d'interface.



**FIGURE 2.8 Forces de tension des interfaces (31).**

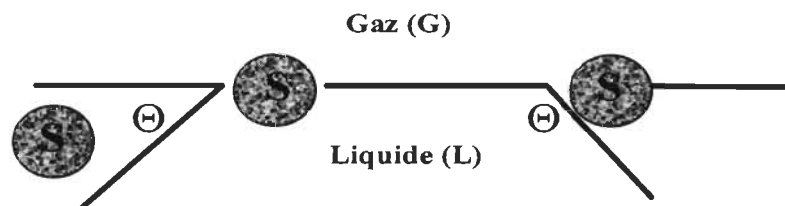
La figure 2.9 illustre le mouillage d'un solide en fonction de l'angle de contact. Afin de favoriser la mouillabilité du solide en solution aqueuse, il est impératif de diminuer la

force de cohésion entre les molécules d'eau pour ainsi augmenter la force d'adhésion de l'eau avec le solide. Le phénomène se produit lorsque l'angle de contact est supérieur (figure 2.9). L'angle de contact est défini par l'équation 2.1 de Young:

$$\cos \theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG} \quad [2.1]$$

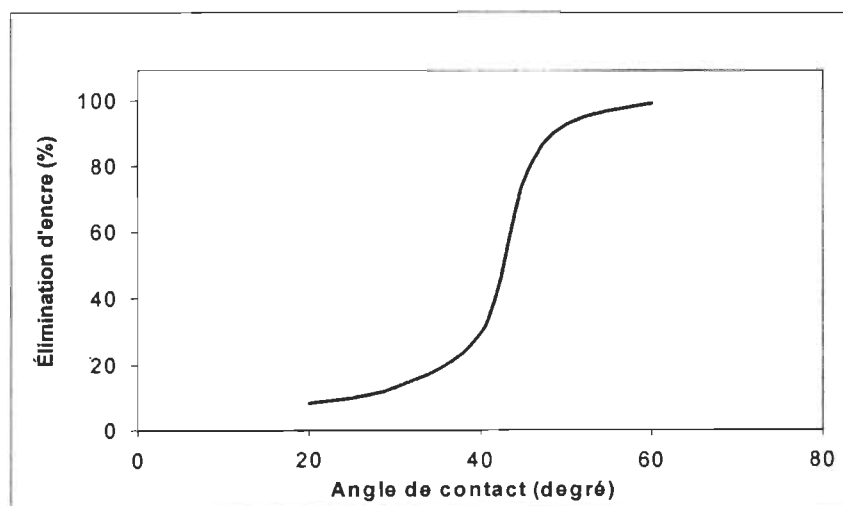
où  $\theta$  = angle de contact

$\sigma$  = tension d'interface



**FIGURE 2.9 Mouillabilité des solides (31).**

La tension d'interface est la force nécessaire pour créer une nouvelle unité de surface entre deux ou trois phases par unité de longueur. De hautes valeurs de  $\sigma_{SL}$  et  $\sigma_{LG}$  et de basses valeurs de  $\sigma_{SG}$  favoriseront la formation d'un angle de contact suffisamment grand pour permettre une flottation efficace. Donc, plus l'angle de contact est grand, plus la flottabilité est bonne, ce qui signifie que l'élimination de l'encre sera plus importante. La figure 2.10 illustre la proportionnalité entre les deux paramètres.



**FIGURE 2.10 Pourcentage d'élimination de l'encre en fonction de l'angle de contact (32).**

Pour obtenir une élimination de l'encre efficace et acceptable d'un minimum de 80%, le graphique nous indique que l'angle de contact doit donc être d'au moins 45°.

- **La température**

La température a également toute son importance; en effet, une élévation de celle-ci améliore l'action des réactifs ajoutés lors de la trituration, permettant ainsi une meilleure élimination de l'encre mais provoquant un jaunissement accentué de la pâte. Cependant, une haute température exige une dépense d'énergie pour chauffer la suspension fibreuse. Une plus faible température favorise par contre l'élimination des matériaux collants, difficiles à enlever à hautes températures. Il faut donc réaliser un compromis entre ces deux extrêmes afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles (33).

- **La consistance**

La consistance de la suspension fibreuse a une grande influence sur l'efficacité de flottation. Une consistance trop élevée se traduit par une interférence entre les fibres, une instabilité des bulles d'air, un manque de contact entre les bulles d'air et les particules d'encre et la possibilité de décrochage de l'encre de la bulle avant que celle-ci n'atteigne la surface de la cellule de flottation pour y être raclée.

Par contre, une consistance trop faible diminue la probabilité de collision entre la particule d'encre et la bulle d'air puisque moins d'encre est présente dans un même volume de suspension fibreuse. Cela entraîne un allongement du temps requis pour traiter un volume de pâte donné.

- **Le temps de flottation**

La durée de la flottation influence aussi l'efficacité de l'élimination de l'encre. Selon la figure 2.11, la plus grande partie de l'encre est enlevée après 15 minutes. Par la suite, l'élimination devient moins importante.



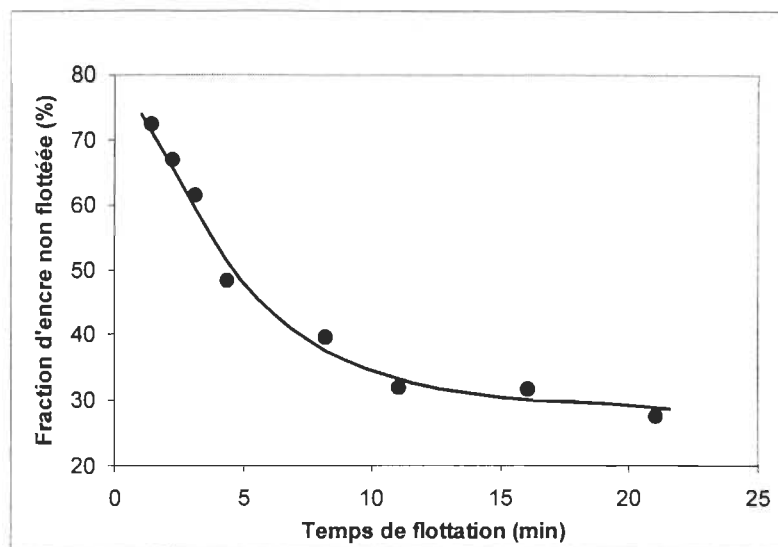


FIGURE 2.11 Influence du temps de flottation sur l'élimination de l'encre (34).

#### 2.4.2.4 Les rejets de la flottation

Les rejets de la flottation constituent environ 30% des pertes totales du système, réparties en pourcentages selon la figure 2.12. Les particules restantes dans la pâte après la flottation affecteront le degré de blancheur et donneront aux feuilles l'aspect taché ou poivré ainsi qu'une teinte grise.

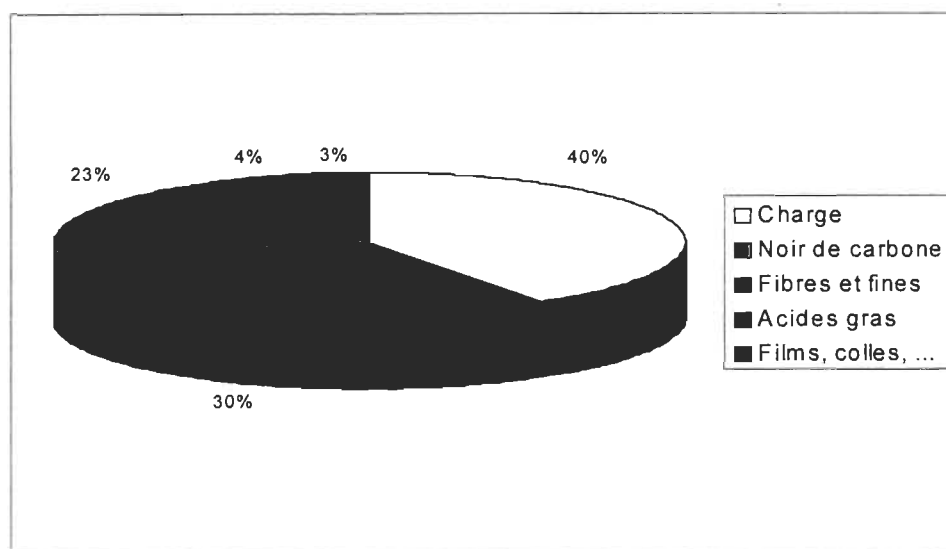


FIGURE 2.12 Rejets d'un système de désencrage par flottation (5).

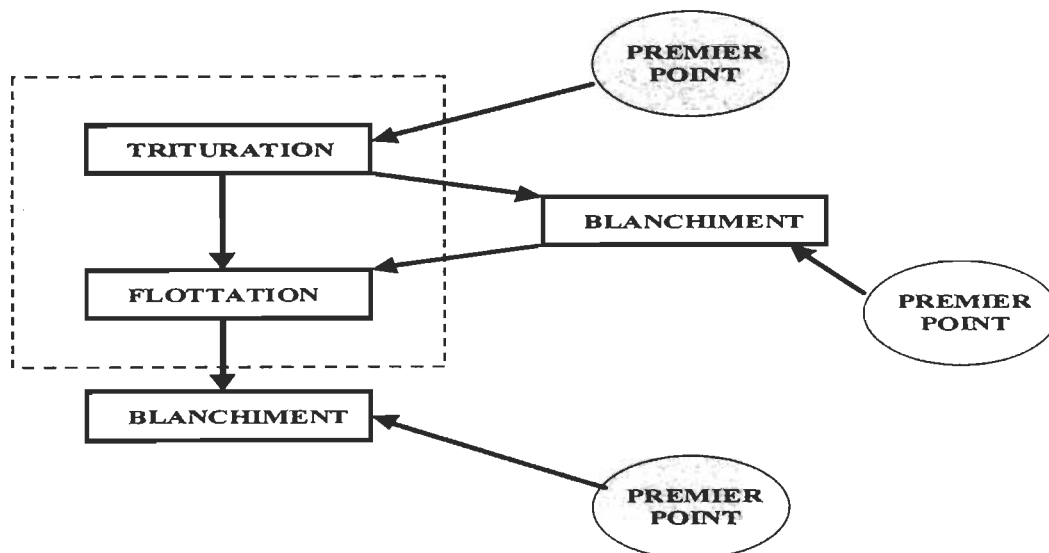
## 2.5 UTILISATION D'AGENT DE BLANCHIMENT DANS LE DÉSENCRAGE

---

Le désencrage n'est pas une technique récente; il apparaît en effet dès les années 1695 avec une première tentative réalisée par Georges Baltazar Illy (35).

Lorsque la production de papier devint plus importante vers le milieu du 19<sup>ième</sup> siècle, le volume des vieux papiers augmenta, favorisant par le fait même la tendance au recyclage (35).

Comme le désencrage ne permet pas d'obtenir une pâte ayant des propriétés optiques comparables à celles de la pâte vierge, il est indispensable d'ajouter une étape de blanchiment dans le processus de désencrage qui va permettre ainsi d'atteindre le niveau de blancheur exigé par le marché pour réintégrer les fibres désencrées dans un papier journal. La pâte désencrée de papier journal peut être blanchie en trois points du procédé de désencrage comme illustré à la figure 2.13. Les facteurs déterminants sont la nature de l'agent de blanchiment, les contraintes opérationnelles et le produit à blanchir.



**FIGURE 2.13** Points d'addition des agents de blanchiment pour la pâte désencrée (35).

Les blanchiments au peroxyde ou au perborate peuvent être tous deux envisagés puisque ce dernier génère du peroxyde en milieu aqueux. Ce sont les anions perhydroxyles ( $\text{HOO}^-$ ) libérés par le peroxyde en milieu basique qui sont les véritables agents de blanchiment des fibres. Ces derniers vont en effet oxyder les groupements chromophores de la lignine (36).

### **2.5.1 Blanchiment dans le tritrateur**

Le blanchiment se déroule en même temps que le décrochage de l'encre au tritrateur tel que représenté à la figure 2.13 par le premier point possible d'ajout de l'agent de blanchiment.

L'addition du peroxyde au tritrateur permet de limiter le jaunissement des fibres sous les conditions alcalines présentes, d'augmenter la blancheur de la pâte (37) et de faciliter le décrochage des encres par oxydation de leurs liants (38).

L'avantage de ce point d'addition est qu'en absence d'agent de blanchiment à cette étape, les teintes de la pâte ne pourront plus être modifiées par un blanchiment subséquent à la trituration (39). En contre partie, pour une quantité de peroxyde équivalente, le blanchiment externe après désencrage démontre des résultats supérieurs à ceux du blanchiment dans le tritrateur puisqu'une quantité de peroxyde est consommée par l'encre (38). Un autre désavantage est que le grand nombre d'impuretés présentes dans le tritrateur ne favorise pas la stabilisation du peroxyde (40).

Selon Vautier et Bever (41), l'ajout du peroxyde au tritrateur est le meilleur compromis existant en usine. C'est ce point d'addition qui sera retenu pour notre étude puisqu'il n'entraîne pas l'addition d'une étape supplémentaire dans le procédé classique de désencrage connu en usine.

### **2.5.2 Blanchiment avant l'étape de flottation**

Le blanchiment prend place entre l'étape de trituration et celle de flottation comme illustré dans le point deux de la figure 2.13. Comme il s'agit d'une étape externe, l'avantage de procéder à l'ajout de l'agent de blanchiment au point deux consiste en un contrôle plus facile des conditions de réaction. Pour des charges de peroxyde de 1%, Bovin (38) montre que les résultats de blancheur obtenus avant la flottation sont semblables à ceux obtenus lors du blanchiment dans le triturateur. Par contre, cette similarité s'atténue lorsque les concentrations de peroxyde augmentent (42). En outre, ce blanchiment requiert une étape supplémentaire et donc des coûts additionnels comparativement à l'ajout de l'agent oxydant dans le triturateur, pour l'obtention de blancheur somme toute assez similaires à faibles concentrations de peroxyde.

### **2.5.3 Blanchiment après l'étape de flottation**

Le blanchiment prend place après l'étape de flottation comme illustré dans le point trois de la figure 2.13. Les résultats de blanchiment obtenus après flottation sont supérieurs aux deux autres alternatives puisque l'encre est en grande partie éliminée à ce stade du procédé (38). Cependant, l'addition de cette étape supplémentaire entraîne des coûts de manutention dans l'usine et ne sera donc pas retenue pour notre étude.

## **2.6 ASPECT ENVIRONNEMENTAL DU PROCÉDÉ DE DÉSENCRAGE**

---

### **2.6.1 Le peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé depuis les années 1960 dans les procédés de blanchiment et de désencrage des vieux papiers (43) mais les études environnementales précises le concernant sont peu nombreuses. Plus récemment, les procédés ECF (sans chlore élémentaire) et TCF (totalement sans composés chlorés) pour le blanchiment des pâtes ont dû être développés en réponse à la législation environnementale de plus en plus

sévère et à la demande du marché. Ces nouvelles techniques de blanchiment font appel maintenant à des agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène qui est actuellement le plus utilisé. Ce dernier est en effet reconnu comme étant un agent de blanchiment qui agit en oxydant les groupements chromophores de la lignine. Il a d'abord été utilisé principalement pour les pâtes mécaniques mais son emploi s'est rapidement diversifié à d'autres types de pâtes.

Quelques études concernant l'addition du peroxyde d'hydrogène comme agent de blanchiment pour le papier désencré ont été réalisées (44). Cependant, ces études ne font pas mention d'aucune analyse environnementale concernant les effets du peroxyde sur les effluents mais portent principalement sur l'optimisation des charges des produits chimiques ajoutés ainsi que sur les paramètres des étapes de trituration et de flottation.

En 1992, Walsh et coll. (45) affirmaient que l'utilisation de peroxyde d'hydrogène dans les stages d'extraction des usines de blanchiment de pâtes kraft permettait de réduire ou d'éliminer le chlore élémentaire et les émissions de composés organiques halogénés adsorbables (COHA) formés durant le procédé. Cela leur permettait de conclure que le peroxyde était respectueux de l'environnement sans faire pour autant une analyse environnementale plus poussée.

Le peroxyde d'hydrogène a également été étudié pour ses propriétés de microbiocide dans le traitement des eaux blanches (43) mais l'analyse environnementale n'a pas été effectuée. Il permet de prévenir le colmatage et la croissance des bactéries filamenteuses avant les traitements primaire et secondaire (46). Schnell et coll. (47) arrivaient à la conclusion dans une autre étude que le peroxyde d'hydrogène résiduel dans le procédé de traitement des eaux blanches provenant du tritrateur engendrait des effets toxiques méthanogéniques et ce en ayant effectué des mesures de DCO, DBO<sub>5</sub>, solides dissous (SD) et matières en suspension (MES). En 1996, Larisch et Duff (48) ont étudié la relation entre la charge de peroxyde et la DBO<sub>5</sub> ainsi que la toxicité lorsque le peroxyde était ajouté aux effluents de pâte blanchie TCF. Cependant, ils affirment également que

le procédé de blanchiment au peroxyde est respectueux de l'environnement sans faire une étude environnementale des effluents lorsque le peroxyde est ajouté comme agent oxydant sur les fibres.

### **2.6.2 Le perborate de sodium et le TAED**

Le perborate de sodium est utilisé comme agent de blanchiment depuis le début du 20<sup>ième</sup> siècle en Europe dans le domaine des poudres à lessiver. Dans les années 1950, la tendance est à l'ajout d'activateurs dans ces mêmes poudres afin de diminuer la température de lavage (7-8). Une des premières études du perborate de sodium dans le domaine papetier a été réalisée sur de la pâte thermomécanique de résineux dans le cadre d'un blanchiment.

Les propriétés optiques et physiques ont été mesurées mais aucune analyse environnementale n'a été effectuée (6).

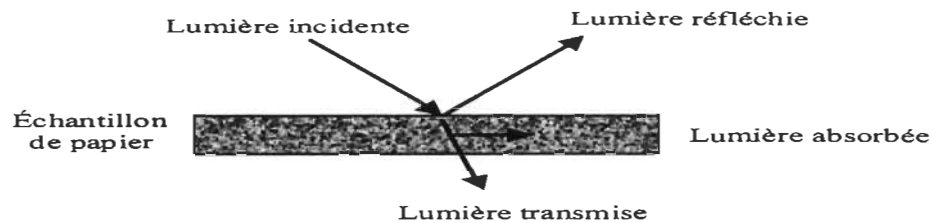
## **2.7 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PAPIER**

---

### **2.7.1 La blancheur ISO**

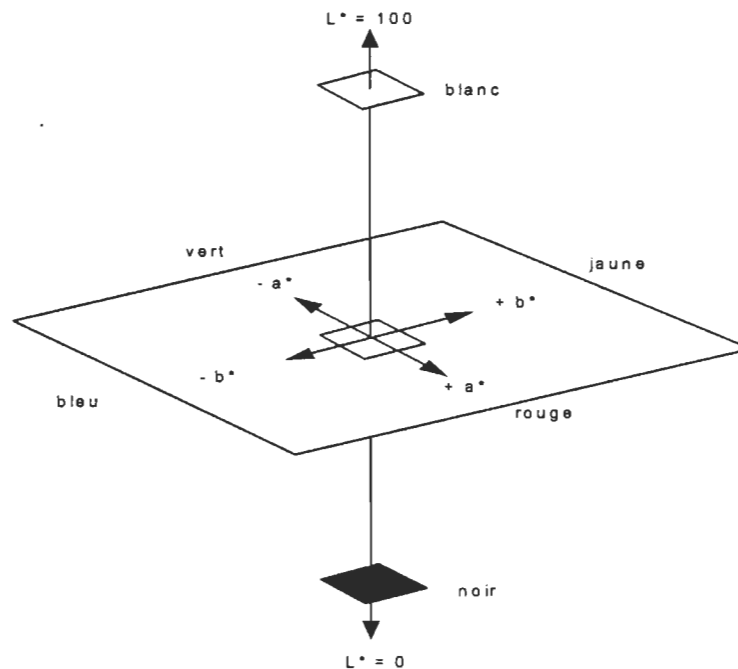
La mesure de la blancheur se fait avec un spectrophotomètre (Technibrite Micro TB-1C). La blancheur ISO est définie comme étant la quantité de lumière réfléchie à une longueur d'onde de 457 nm ainsi qu'illustrée à la figure 2.14. La réflectance de l'échantillon doit être mesurée à 457 nm (dans le bleu) car, généralement, la teinte de la pâte est jaune ou brune. Cela signifie que l'absorption de la lumière est plus grande dans la partie du spectre visible où le jaune a sa couleur complémentaire, le bleu. C'est également à cette longueur d'onde qu'un jaunissement ou qu'une atténuation de la couleur jaune est le plus marqué et produit la plus nette différence de réflectance (11). La possibilité de mesurer la blancheur à cette longueur d'onde unique de 457 nm est due au fait que des pâtes de mêmes caractéristiques ont des courbes de réflectance spectrale de même forme.

La réflectance étant mesurée dans ce cas-ci à l'aide d'une sphère intégrante, cet essai reste donc valable pour les échantillons présentant une surface relativement rugueuse. La composante spéculaire est exclue et l'utilisation d'une ouverture assez grande permet d'établir une moyenne des points et réduire ainsi le nombre de mesures à effectuer (35).



**FIGURE 2.14 Mesure de blancheur (49).**

Les coordonnées de couleur  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  sont mesurées d'après le système standard CIE (Commission Internationale de l'Éclairage), comme illustré à la figure 2.15.



**FIGURE 2.15 Coordonnées de couleur,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (CIE Lab) (50).**

La coordonnée de couleur  $L^*$  correspond à la luminosité et varie du noir au blanc. La couleur blanche correspond à 100 sur l'échelle, tandis que le noir équivaut à 0.

L'axe  $a^*$  représente le déplacement du vert au rouge. Le vert correspond à des nombres négatifs; le rouge se mesure dans l'échelle positive.

La coordonnée de couleur  $b^*$  est définie par la teinte bleu-jaune, avec un axe représentant le déplacement du bleu (valeurs négatives) au jaune (valeurs positives).

### **2.7.2 La concentration effective en encre résiduelle (ERIC)**

La concentration effective en encre résiduelle (ERIC) est en réalité une mesure de la quantité d'encre résiduelle sur les feuilles de papier recyclé. La détermination de ERIC se fait avec le spectrophotomètre à une longueur d'onde de 950 nm (proche infrarouge). Cette longueur d'onde permet d'éliminer l'influence de la lignine ou de tout autre colorant dans la mesure et de tenir uniquement compte de la concentration d'encre présente sur la feuille de papier formée. En effet, dans la zone infrarouge du spectre, seule la particule d'encre est responsable de la réflectance mesurée par le Technibrite. Cette mesure est exprimée en partie par million ou ppm.

### **2.7.3 L'opacité**

L'opacité est la propriété d'un corps qui ne laisse pas passer la lumière, c'est la sensation de "voir à travers" de la feuille. Elle est déterminée par la quantité de lumière transmise au travers de la feuille de papier. Plus la valeur de l'opacité est élevée, meilleure sera l'opacité de la feuille de papier formée. En effet, lorsqu'aucune lumière n'est transmise, l'opacité est de 100% et elle est de 0 quand toute la lumière est transmise au travers de la feuille de papier (11, 51).

Tout appareil mesurant la réflectance peut être utilisé pour déterminer l'opacité d'une feuille de papier. Cependant, les résultats obtenus dépendent des caractéristiques spectrales de la source de lumière, de l'angle d'illumination et de la réflectance spectrale



du corps se trouvant derrière la feuille de papier au moment de la mesure. Ces caractéristiques doivent donc être spécifiées lors de la prise des mesures pour obtenir une mesure standardisée de l'opacité (11, 51).

L'opacité s'exprime par le rapport 2.2 entre l'intensité de la lumière réfléchie d'une seule feuille sur fond noir ( $R_0$ ) sur l'intensité de la lumière réfléchie d'une liasse de feuilles ( $R_\infty$ ) (11):

$$\text{Opacité d'impression} = R_0 / R_\infty \quad [2.2]$$

#### **2.7.4 Le coefficient de diffusion de la lumière**

La lumière est diffusée chaque fois qu'elle passe d'un matériau à un autre, si ceux-ci ont des indices de réfraction différents. La valeur du coefficient de diffusion à une interface donné dépend de l'angle d'incidence du faisceau de lumière et de la différence des indices de réfraction des deux matériaux. Si ceux-ci ont les mêmes indices de réfraction, la lumière ne sera pas diffusée. Par contre, si les indices de réfraction sont différents, une partie de la lumière passant d'un milieu à l'autre sera réfractée et une autre partie sera réfléchie. Plus la différence entre les indices de réfraction des deux matériaux est élevée, plus grande sera la proportion de lumière réfléchie.

Bien qu'il soit important de connaître l'angle d'incidence du faisceau de lumière pour déterminer la diffusion à une interface, il n'est pas indispensable de le connaître lors de la détermination du coefficient de diffusion pour une feuille de papier. En effet, le faisceau est diffusé de nombreuses fois dans une même feuille de papier. De cette manière, le coefficient de diffusion d'une feuille de papier dépend plutôt du nombre de fois que le faisceau de lumière est passé d'un indice de réfraction à un autre et de la différence entre ces indices de réfraction.

Les fibres d'une feuille de papier sont séparées les unes des autres par une couche d'air. La lumière est donc diffusée quand elle passe de la couche d'air à la fibre et à nouveau

quand elle passe de la fibre à l'air. Si deux fibres se touchent sans laisser d'air entre elles, le coefficient de diffusion sera nul. Le nombre d'interfaces entre l'air et les fibres dépend donc du diamètre des fibres et du nombre de débris de fibres colmatant les interstices entre ces dernières (51).

### **2.7.5 Le coefficient d'absorption de la lumière**

Le coefficient d'absorption est directement proportionnel à la distance que parcourt la lumière dans le matériel qui l'a absorbée. Le facteur principal influençant le coefficient d'absorption est la composition chimique de la feuille de papier. La cellulose par exemple n'absorbe que très peu de lumière, alors que la lignine en absorbe beaucoup.

Le coefficient d'absorption est également assez sensible à la longueur d'onde de la lumière utilisée. Les calculs doivent donc tenir compte de cette longueur d'onde (51).

## **2.8 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PAPIER**

---

### **2.8.1 La longueur de rupture**

La longueur de rupture est une mesure de la résistance du papier face à une tension directe. Elle est définie comme étant la longueur d'une bande de papier requise pour causer sa rupture sous son propre poids. Afin de réaliser des mesures valables de longueur de rupture, le temps et la vitesse durant lesquels la force est appliquée sur la bande de papier sont importants; un appareillage régi par un moteur sera donc privilégié en raison de son uniformité dans la charge et dans la vitesse d'élongation appliquées. La longueur de rupture est fortement influencée par la qualité des liaisons entre les fibres (le degré de fibrillation), la longueur des fibres ainsi que l'orientation de celles-ci (51).

La longueur de rupture est importante à conserver après traitements aux produits chimiques car, lors de son impression, le papier journal est soumis à de fortes tensions au

niveau des presses rotatives tournant à haute vitesse. Le maintien d'une bonne valeur de longueur de rupture permettra ainsi d'éviter tout problème d'alimentation aux presse rotatives. La longueur de rupture est donc considérée comme une excellente mesure de la résistance d'un papier (51).

### **2.8.2 L'indice d'éclatement**

La résistance à l'éclatement est la pression hydrostatique nécessaire pour rompre la surface circulaire d'un échantillon de papier déformé sous une pression augmentant linéairement. L'échantillon de papier est enserré entre deux anneaux concentriques et une pression est transmise au papier par l'intermédiaire d'un diaphragme en caoutchouc, obligeant ainsi le papier à se déformer vers le haut jusqu'à ce qu'il se rompe en éclatant. La force de compression entre les deux anneaux ne doit être ni trop faible, ce qui provoquerait alors le glissement l'échantillon, ni trop élevée, ce entraînerait une rupture du papier à la bordure des anneaux. L'indice d'éclatement est obtenu en divisant cette pression hydrostatique par la masse moyenne du papier exprimé en  $\text{g/m}^2$  (51).

L'indice d'éclatement est fortement influencé par la qualité des liaisons entre les fibres (le degré de fibrillation), la longueur des fibres ainsi que l'orientation de celles-ci. Les résultats obtenus lors de la mesure dépendent aussi de la vitesse à laquelle la pression est appliquée sur l'échantillon de papier. L'utilisation d'un appareillage à vitesse constante d'application de la pression est donc à conseiller (51).

### **2.8.3 L'indice de déchirure**

L'indice de déchirure se mesure à l'aide d'un instrument de type pendule qui détermine la force nécessaire pour déchirer une longueur déterminée de papier, après que le déchirement ait été initialement entrepris par une entaille au ciseau. La force de déchirure exercée est mesurée par la différence d'énergie potentielle entre le pendule au début et à la fin de sa course de son balancement.

L'indice de déchirure dépend principalement de l'orientation des fibres, du nombre de fibres participant à la déchirure de la feuille de papier, de la longueur des fibres et enfin de la force et du nombre de liens fibre-fibre. Le nombre de fibres participant à la déchirure de la feuille est notamment déterminé par le grammage du papier (51).

## **2.9 CALCULS DES COÛTS DE PRODUCTION**

---

Les coûts de production ont été calculés en tenant compte de tous les produits chimiques utilisés dans les expériences. Les concentrations en DTPA (0,2%), en silicate de sodium (3,0%), en acide oléique (1,0%) et en chlorure de calcium (6,1%) sont fixes et ont été déterminées par la littérature (26). Les concentrations d'hydroxyde de sodium sont déterminées en fonction du rapport total alcali (RTA) employé dans l'essai. Le RTA représente le rapport des concentrations en ions hydroxyles et ions perhydroxyles. La concentration totale des ions hydroxyles est la somme des contributions du silicate de sodium (11.5% de la concentration à ajoutée) et de l'hydroxyde de sodium

Les prix lors de l'ajout de l'agent oxydant (peroxyde d'hydrogène ou perborate de sodium) sont fonction de la concentration additionnée lors de chaque essai pour une blancheur fixée.

Les prix de l'activateur TAED sont calculés en fonction du rapport molaire (RM) utilisé dans les essais d'agent oxydant activé. Le RM représente le rapport des concentrations en activateur et en agent oxydant.

## **2.10 DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES PROPRIÉTÉS ENVIRONNEMENTALES**

---

Dans le règlement sur les effluents des usines de pâtes et papiers, les gouvernements provincial et fédéral légifèrent sur les matières en suspension (MES), les matières

exerçant une demande biochimique en oxygène après cinq jours ( $\text{DBO}_5$ ) et la létalité aiguë des effluents (52). Les filtrats analysés dans ce projet proviennent d'une part de la mousse récupérée lors de l'étape de flottation et d'autre part de l'eau de formation des feuilles de papier après le procédé de désencrage. Ils ont été caractérisés en fonction de leur pH, leur température, leur contenu de matières en suspension, leur contenu en solides dissous, leurs demandes chimique et biologique en oxygène et leur toxicité.

### **2.10.1 pH et température des rejets aqueux**

Les normes gouvernementales imposées aux papetières recommandent des valeurs de pH qui doivent être comprises entre 6,0 et 9,5 et une température des rejets qui doit se situer en deçà de 65°C.

### **2.10.2 Matières en suspension (MES) et solides dissous (SD) contenus dans les rejets aqueux**

Les matières en suspension et la quantité de solides totaux sont déterminées par filtration, séchage à l'étuve et pesées précises. La détermination des solides dissous s'effectue selon la formule 2.3.

$$\text{ST} = \text{MES} + \text{SD} \quad [2.3]$$

où      ST = Solides totaux (mg/L)  
           MES = Matières en suspension (mg/L)  
           SD = Solides dissous (mg/L)

### **2.10.3 Matière organique des rejets aqueux**

#### **2.10.3.1 La demande biochimique en oxygène ( $\text{DBO}_5$ )**

L'oxydation de la matière organique biodégradable par des micro-organismes entraîne une consommation d'oxygène; une certaine demande biochimique en oxygène est ainsi exercée sur le milieu. La mesure de cette demande permet donc d'évaluer le contenu

d'une solution aqueuse en composés organiques biodégradables et par conséquent, dans une certaine mesure, son degré de pollution. Il est à remarquer que la culture bactérienne décompose autant la matière organique dissoute que la matière organique en suspension.

La dégradation complète de la matière organique peut prendre plusieurs jours. La demande biochimique en oxygène est due à l'oxydation des composés carbonés et azotés de cette matière. La demande biochimique en oxygène est par conséquent mesurée après cinq jours..

La teneur en oxygène dissous dans une eau saturée est voisine de 9 mg O<sub>2</sub>/L. La quantité d'oxygène consommé, exprimée également en mg d'oxygène par litre d'échantillon, est déterminée après une incubation de cinq jours à 20°C en absence d'air et de lumière, ce qui évite tout début de photosynthèse dans l'échantillon. Le pH de l'échantillon de filtrat doit être voisin de 7,0 et l'échantillon doit contenir les nutriments nécessaires à l'inoculum tels que les sels minéraux essentiels comme le phosphate, les sels de calcium, de magnésium et de fer. L'inoculum employé dans ce projet provient de boues activées conventionnelles produites en laboratoire à partir d'un effluent d'une usine de pâte chimico-thermomécanique blanchie. L'inoculum utilisé était acclimater à un effluent papetier. La DBO<sub>5</sub> sera alors la différence entre la quantité d'oxygène dissous initial et la quantité d'oxygène dissous résiduel à la fin de la période d'incubation. Le dosage se fait grâce à un oxygénomètre.

Une mesure de DBO<sub>5</sub> est considérée comme valable si la teneur en oxygène dissous résiduel est supérieure à 1 ppm et si la diminution de la valeur en oxygène dissous est supérieure à 2 ppm. Idéalement, la consommation en oxygène dissous doit être comprise entre 35 et 60% de la valeur initiale. Si l'échantillon contient un niveau élevé de matière organique, des dilutions préalables seront nécessaires. Le calcul de la DBO<sub>5</sub> se fait selon l'équation 2.4 si aucune dilution n'a été requise:

$$DBO_5 \text{ (ppm)} = D_1 - D_2 \quad [2.4]$$

Si des dilutions préalables ont été nécessaires, l'équation 2.5 permet de calculer la DBO<sub>5</sub>:

$$\text{DBO}_5 \text{ (ppm)} = (D_1 - D_2) / P \quad [2.5]$$

où  $D_1$  = oxygène dissous initial de l'échantillon  
 $D_2$  = oxygène dissous final après cinq jours d'incubation  
 $P$  = pourcentage de dilution

### 2.10.3.2 La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène est la mesure des matières organiques qui sont susceptibles d'être oxydée par le bichromate de potassium durant les deux heures de l'essai. Cette oxydation se fait dans des conditions de reflux et de chauffage en présence d'un excès de bichromate dans un milieu fortement acide (acide sulfurique). La mesure de DCO se fait ensuite par méthode de colorimétrie. La valeur de DCO est exprimée en mg d'oxygène consommé par litre d'échantillon. Le principe est basé sur le fait que les composés organiques oxydables réagissent en réduisant les ions bichromates ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) en ions chromiques ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Ce sont ces ions chromiques qui sont mesurés par colorimétrie.

### 2.10.4 Toxicité des rejets aqueux

Les essais biologiques avec la truite arc-en-ciel ou la daphnie *Daphnia magna* sont les tests exigés par les règlements gouvernementaux (provincial et fédéral) concernant les effluents des usines de pâtes et papiers. Dans le cadre de ce projet, les toxicités de la mousse récupérée lors de l'étape de flottation et de l'eau de formation des feuilles de papier ont été évaluées à l'aide du bioessai de toxicité de l'appareil Microtox.

Cette mesure de toxicité consiste à exposer des micro-organismes aux échantillons et à mesurer l'effet de ceux-ci sur les micro-organismes. Ces micro-organismes sont constitués de bactéries bioluminescentes marines, *Photobacterium phosphoreum*, émettant naturellement de la lumière. Le réactif bactérien consiste en une souche génétiquement uniformisée pour assurer la reproductibilité des bioessais. Ces bactéries

sont lyophilisées en phase exponentielle de croissance. Pour effectuer les analyses, elles sont réhydratées avec une solution de reconstitution afin de former une suspension bactérienne. Le mécanisme de production de la lumière est lié à l'activité métabolique cellulaire.

Le système mesure la lumière émise par ces bactéries après qu'elles aient été mises en contact avec l'échantillon de toxicité inconnue et la compare avec la lumière émise par un contrôle. Le degré de perte de lumière correspond au degré de toxicité de l'échantillon. L'appareil Microtox permet alors d'établir une courbe dose-réponse sur laquelle se trouve une concentration effective ( $EC_{50}$ ) causant 50% de perte de lumière émise. La  $EC_{50}$  provoque donc 50% d'inhibition métabolique des bactéries sous des conditions définies d'un temps  $t$  d'exposition et à une température  $T$  de test. Elle est exprimée en pourcentage. Dans ce projet, les temps d'exposition ont été de 5 et 15 minutes.

Dans un premier temps, la lumière émise par chaque cuvette est analysée avant que les échantillons y soient ajoutés. Ces valeurs d'intensité lumineuse sont appelées  $I_0$  et correspondent à la lumière émise au temps zéro. Les échantillons sont ensuite ajoutés aux bactéries selon des dilutions prédéterminées. Après un temps fixe, de nouvelles lectures de lumière sont obtenues et correspondent à  $I_t$ , c'est à dire la lumière émise au temps  $t$ . Le premier calcul à effectuer est la vérification des témoins selon l'équation 2.6:

$$R_t = I_t (T) / I_0 (T) \quad [2.6]$$

où  $R_t$  = activité des témoins après un temps  $t$   
 $I_0 (T)$  = valeur initiale de la bioluminescence du témoin  
 $I_t (T)$  = valeur de la bioluminescence du témoin au temps  $t$

Ensuite, la bioluminescence de chaque échantillon est à mesurer et va s'exprimer en unité Gamma (G). Cette unité exprime un rapport entre la perte d'intensité lumineuse et l'intensité lumineuse résiduelle au temps  $t$ . Ce rapport est corrigé par le facteur  $R_t$  tenant



compte de la baisse de luminosité causée par la baisse normale du métabolisme des bactéries. Les valeurs  $G_t$  sont déterminées pour chaque dilution et sont calculées selon l'équation 2.7.

$G_t$  = lumière perdue / lumière résiduelle

$$G_t = R_t (I_0 - I_t) / I_t \quad [2.7]$$

Les valeurs de  $EC_{50}$  seront alors évaluées graphiquement.

De façon générale, la toxicité des effluents provenant des usines de pâtes et papiers est attribuée aux acides gras et résiniques, lesquels sont des constituants chimiques du bois libérés dans les eaux usées lors de la mise en pâte. On estime à plus de 90% la toxicité provenant de ces acides. Normalement, les traitements secondaires biologiques réduisent, à des niveaux sous-létaux, les concentrations en acides gras et résineux. Les composés chimiques provenant de la mise en pâte peuvent de surcroît être chimiquement modifiés lors des différents procédés de blanchiment et dans notre cas, lors de la trituration et de la flottation. De plus, certaines espèces de bois, comme le sapin Baumier et l'épinette noire qui constituent respectivement 25% et 75% du papier journal de départ utilisé dans cette étude, font augmenter la toxicité des effluents lorsqu'elles sont employées pour la fabrication du papier (53).

## 2.11 OBJECTIFS DU TRAVAIL

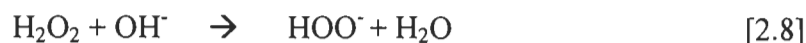
---

Comme dit précédemment, le papier journal a tendance à jaunir en milieu alcalin et il faut dès lors ajouter un agent oxydant blanchissant, comme le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci va empêcher le jaunissement mais augmenter aussi la blancheur. Cet agent oxydant modifie chimiquement la lignine sans l'éliminer en oxydant les groupements chromophores générés par le pH alcalin. Cette modification chimique représente un avantage puisque le papier journal est constitué de pâte mécanique possédant de 20% à 30% de lignine (54).

Le blanchiment de la pâte désencrée doit atteindre le niveau de 60% ISO exigé par le marché pour pouvoir la réutiliser dans le papier journal. Différents agents oxydants seront étudiés dans ce projet: le peroxyde d'hydrogène, le perborate de sodium, l'acide peracétique généré par le mélange du peroxyde ou du perborate avec l'activateur tel que le tétraacétyléthylènediamine (TAED).

### 2.11.1 Le peroxyde d'hydrogène

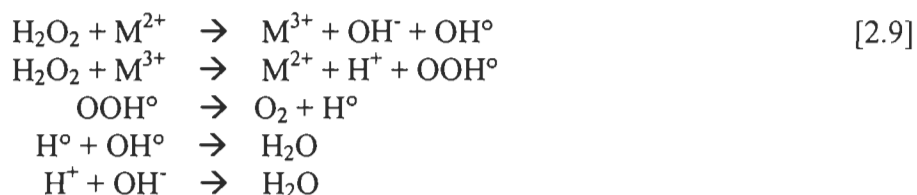
En milieu alcalin, le peroxyde génère des ions perhydroxyles ( $\text{HOO}^-$ ) selon l'équation 2.8 (55):



L'anion perhydroxyle est le véritable agent actif du blanchiment: il oxyde les groupements chromophores de la lignine (42).

Pour obtenir une meilleure utilisation du peroxyde, il est important de maximiser la quantité d'anions perhydroxyles en élevant le pH et la température du milieu (56) et en minimisant les réactions de compétition.

Selon les équations 2.9, les réactions de la décomposition du peroxyde s'effectuent en présence d'ions métalliques comme le manganèse, le cuivre ou le fer qui sont naturellement présents dans l'eau utilisée et dans le papier.

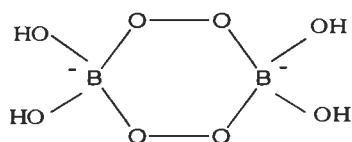
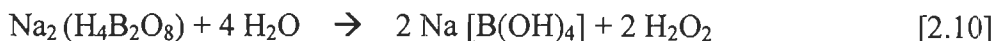


Ces réactions peuvent être réduites par l'addition d'un agent séquestrant (l'EDTA, acide éthylènediaminetétraacétique ou le DTPA, acide diéthylènetriaminepentaacétique par

exemple) qui va capter les métaux contenus dans l'eau et les inactiver. Ces agents chimiques ne stabilisent pas le peroxyde lui-même mais plutôt l'environnement dans lequel le peroxyde d'hydrogène réagit (57).

### **2.11.2 Le perborate de sodium**

Le perborate de sodium en milieu aqueux est un générateur de peroxyde tel que décrit à l'équation 2.10 (58):



Anion du perborate de sodium

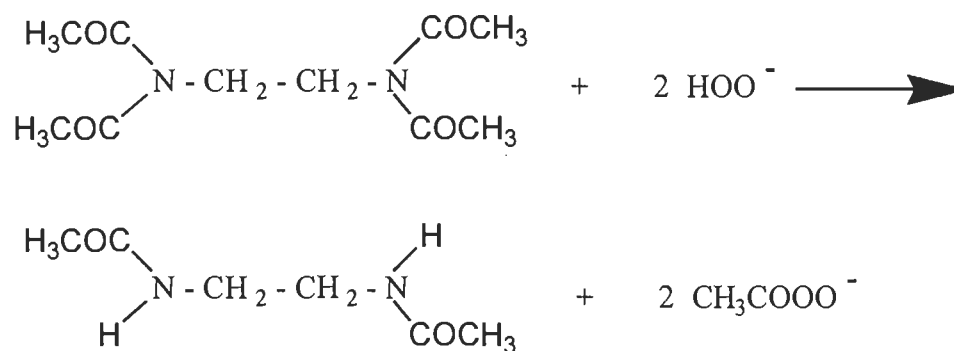
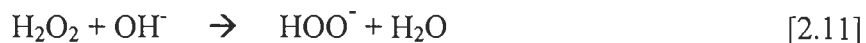
De même que dans le cas du peroxyde d'hydrogène, certains ions comme le cuivre, le manganèse ou le fer catalysent la décomposition du perborate de sodium en solution, parfois avec dégagement d'oxygène gazeux. L'emploi de séquestrant est donc également conseillé pour maîtriser ce phénomène.

Cet agent oxydant n'est pas utilisé dans le domaine des pâtes et papiers. Cependant, il est couramment employé comme agent de blanchiment dans les produits de lavage des textiles (7-8-9). Puisque le perborate est efficace dans le domaine des détergents textiles, la présente étude portera sur l'évaluation de son efficacité dans le procédé de désencrage des vieux papiers journaux.

### **2.11.3 L'addition de l'activateur**

Le peroxyde et le perborate sont deux agents oxydants reconnus pour avoir une efficacité de blanchiment à hautes températures, de l'ordre de 60°C (56, 6-7-8). Cependant, la température couramment utilisée dans les usines est de l'ordre de 40 à 45°C. Cela

représente donc pour celles-ci une perte importante d'efficacité et de rendement dans leur procédé de désencrage. C'est pourquoi, il serait avantageux de pouvoir blanchir les fibres à de plus basses températures. L'addition d'un activateur tel que le tétraacétyl-éthylènediamine (TAED) à ces agents oxydants devrait permettre de diminuer la température de trituration à 40°C. Le TAED réagit avec le peroxyde selon les équations 2.11 pour former de l'acide peracétique (PAA) qui possède un pouvoir oxydant supérieur à celui du peroxyde (56).



Cet activateur a déjà fait l'objet d'études dans le cadre de détergents pour lessives (58-59-60) où il permet de diminuer la température à 40°C, tout en maintenant une bonne qualité de lavage. Notre étude vise à évaluer l'efficacité de cet activateur dans le domaine des pâtes et papiers.

## CHAPITRE 3

### MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES

---

#### 3.1 ÉCHANTILLONNAGE

---

Les essais de désencrage ont été effectués avec du papier journal fait de pâte thermomécanique (75% de pâte provenant de l'épinette noire et 25% de pâte provenant du sapin Baumier) et imprimé par procédé offset ou lithographique. Le papier journal étudié provient du Nouvelliste, Trois-Rivières Offset. Il a été conditionné dans une chambre à humidité (50%) et température (23°C) contrôlées selon la méthode standard Tappi T402 om-88 (61). La siccité du papier journal a été mesurée selon la méthode standard Tappi T412 om-90 (61). Cela consiste en la mesure relative d'un poids de journal sec pour 100g de journal humide.

#### 3.2 ÉTAPES DU PROCÉDÉ DE DÉSENCRAGE

---

Le procédé a été réalisé en deux étapes; tout d'abord la trituration qui doit permettre de remettre le papier en pâte, de décrocher l'encre de la surface des fibres et de produire des particules de tailles appropriées pour la seconde étape de flottation.

##### 3.2.1 La trituration

Le tritrateur est constitué d'une cuve en acier inoxydable, d'un rotor central sous forme de vis permettant l'agitation et le déchiquetage du papier et d'une vanne située dans la partie inférieure du réservoir. Les paramètres de trituration, fixés par les expériences antérieures (62), sont les suivants: un temps de 20 minutes, une température de 40°C, un pH de 10,5 et une consistance de 7,5%. La liqueur de blanchiment est composée d'hydroxyde de sodium (concentration fixée par le rapport total alcali visé), de silicate de

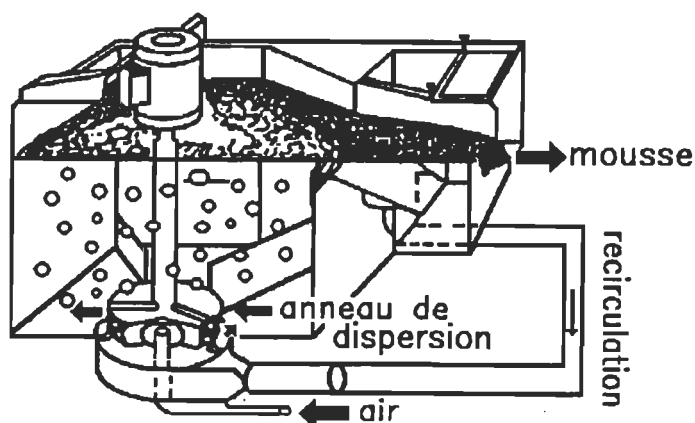
sodium (3,0%), de DTPA (0,2%) et d'acide oléique (1,0%). Ces pourcentages sont exprimés par rapport à la base sèche du papier. Les variations des charges utilisées pour les essais au peroxyde, peroxyde activé, perborate ou perborate activé sont reprises au tableau 3.1.

**TABLEAU 3.1 Variations des charges des essais.**

<b>AGENT OXYDANT</b>	<b>Concentration en agent oxydant (%)</b>	<b>RTA</b>	<b>RM TAED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
<b>Peroxyde</b>	1,00 – 2,00	0,75 – 1,25	-----
<b>Peroxyde activé</b>	1,00 – 1,50	0,98 – 2,00	0,1 – 0,5
<b>Perborate</b>	2,94 – 5,87	0,10 – 0,50	-----
<b>Perborate activé</b>	2,94 – 5,10	0,20 – 1,00	0,1 – 0,5

### 3.2.2 La flottation

La seconde phase est la flottation qui permet d'enlever l'encre de la suspension fibreuse. Les paramètres de cette étape sont 15 minutes de flottation à 45°C, un pH de 9,5 et une consistance de 0,4%. L'élimination de l'encre a été réalisée à l'aide d'une cellule de flottation de laboratoire de modèle Voith. La cellule est en plexiglas, sa capacité est de 17 litres et elle est représentée à la figure 3.1.



**FIGURE 3.1 Cellule de flottation Voith (63).**

La suspension fibreuse est déversée par le haut de la cellule. L'air et la suspension sont mélangés dans la partie inférieure de la cellule, dans une zone de basse pression créée par la rotation de l'agitateur à haute vitesse. Les particules d'encre, accrochées aux bulles d'air, montent à la surface de la cellule par différence de densité et forment une mousse noire. Un raclage en surface va enlever cette mousse. La pâte acceptée sera constamment recirculée dans la cellule.

### **3.3 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU PAPIER**

---

La détermination du niveau de blancheur ISO, des coordonnées de couleurs  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , de l'opacité, des coefficients de diffusion et d'absorption ainsi que la mesure de la concentration effective en encre résiduelle (ERIC) ont été réalisées avec un spectrophotomètre (Technibrite Micro TB-1C) et sur des feuilles de papier fabriquées conformément à la méthode d'essai normalisée C.5 de la section technique de l'Association Canadienne des Pâtes et Papiers (ACPP) (64).

Les mesures de blancheur, de coordonnées de couleur  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  et d'opacité ont été effectuées selon les méthodes d'essai normalisées E.1, E.5 et E.2 de l'ACPP (64). Les coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière sont décrits dans la méthode standard Tappi T425 om-86 (61).

### **3.4 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU PAPIER**

---

Les propriétés physiques ont été mesurées sur les feuilles de 1,2 g sec de la pâte acceptée après flottation. Le découpage des feuilles de papier pour effectuer ces tests est conforme à la méthode standardisée Tappi T 220 om-88 (61).

Le grammage des feuilles a été réalisé conformément à la méthode d'essai normalisée D.3 de l'ACPP (64). Le grammage est défini par le poids sec en gramme par  $m^2$ . Celui-

ci doit être déterminé avec précision pour calculer ultérieurement les propriétés physiques. Il peut en effet affecter ces propriétés. De plus, il apparaît essentiel de pouvoir distinguer les différences de valeurs dues au grammage ou à une variation de valeur de la propriété étudiée (51).

La longueur de rupture, l'indice d'éclatement et l'indice de déchirure ont été mesurés selon les méthodes standardisées Tappi T403 om-85, T414 om-88 et T404 om-87 respectivement (61). La longueur de rupture a été évaluée à l'aide de l'appareil Instron. Les valeurs de l'indice d'éclatement ont été déterminées par l'appareil Mullen Tester de la compagnie B F Perkins. Les mesures de l'indice de déchirure ont été réalisées par l'appareil Elmendorf Tearing Tester, Thwing-Albert de la compagnie Instrument Co.

### 3.5 CALCULS DES COÛTS DE PRODUCTION

Les coûts de production ont été calculés en tenant compte de tous les produits chimiques utilisés dans les expériences. Les prix de ceux-ci sont repris dans le tableau 3.2. Les coûts de production seront exprimés en dollar américain par tonne métrique de pâte produite séchée à l'air.

**TABLEAU 3.2 Prix des produits chimiques (65).**

	<b>PRIX (\$US/kg)</b>
<b>DTPA (40%)</b>	1,12
<b>Silicate de sodium (41°Be)</b> <b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	0,21
<b>Acide oléique</b>	1,40
<b>Chlorure de calcium (78,5%)</b> <b>CaCl<sub>2</sub> . 2H<sub>2</sub>O</b>	0,23
<b>Hydroxyde de sodium (50%)</b> <b>NaOH</b>	0,35
<b>Peroxyde d'hydrogène (50%)</b> <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0,76
<b>Perborate de sodium monohydraté</b> <b>Na<sub>2</sub>(H<sub>4</sub>B<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (coût estimé)</b>	0,55
<b>TAED (coût estimé)</b>	3,00



Les coûts utilisés dans ce travail pour le perborate et le TAED, nous ont été fournis par des producteurs de ceux-ci.

Le tableau 3.3 présente l'exemple du calcul des coûts de production du blanchiment au peroxyde activé.

**TABLEAU 3.3**                    **Calcul des coûts de production du blanchiment au peroxyde activé.**

<b>PRODUIT</b>	<b>CONCENTRATION (%)</b>	<b>COÛT (\$US/TMSA)</b>
DTPA (40%)	0,20	5,60
Acide oléique	1,00	14,00
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	3,00	6,30
CaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O	6,07	13,96
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (50%)	1,00	15,20
NaOH (50%)	1,12 (RTA = 1,45)	7,84
TAED	2,00	60,00

Le coût total de l'exemple de ce désencrage au peroxyde activé est donc de 122,9\$US par tonne métrique de pâte produite séchée à l'air.

### **3.6 DÉTERMINATION QUANTITATIVE DES PROPRIÉTÉS ENVIRONNEMENTALES**

---

Dans son règlement sur les effluents des usines de pâtes et papiers, le gouvernement provincial légifère sur les matières en suspension (MES), les matières exerçant une demande biochimique en oxygène après cinq jours (DBO<sub>5</sub>) et la létalité aiguë des effluents. Les filtrats analysés dans ce projet proviennent d'une part de la mousse récupérée lors de l'étape de flottation et d'autre part de l'eau de formation des feuilles de papier après cette étape de flottation. Ils ont été caractérisés en fonction de leur pH, leur

température, leur contenu de matières en suspension, leur contenu en solides dissous, leurs demandes chimique et biochimique en oxygène et leur toxicité.

### **3.6.1 pH et température des rejets aqueux**

La mesure du pH et de la température de la mousse d'encre a été effectuée immédiatement après l'étape de flottation. La détermination du pH et de la température de l'eau de formation des feuilles a été réalisée lors de la récupération de l'eau ayant servi à la formation des feuilles de 4g.

### **3.6.2 Matières en suspension (MES) et solides dissous (SD) contenus dans les rejets aqueux**

Les déterminations des matières en suspension (MES) et des solides dissous (SD) contenus dans les deux rejets aqueux ont été réalisées conformément à la méthode d'essai normalisée H.1 de la section technique de l'ACPP (64).

Le volume utilisé pour la détermination des matières en suspension est de 500 mL qui est filtré sur un filtre Whatman 934-AH.

### **3.6.3 Matière organique des rejets aqueux**

#### **3.6.3.1 La demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)**

Le dosage de la matière organique biologiquement oxydable a été réalisé selon la méthode d'essai normalisée H.2 de la section technique de l'ACPP (64), avec un inoculum provenant de boues activées conventionnelles, tel que discuté dans la section 2.10.3.1.

La mesure du taux d'oxygène présent a été effectuée à l'aide d'un oxygénomètre de Orion, modèle 860, muni d'une électrode spécifique avec membrane perméable aux gaz.

### **3.6.3.2 La demande chimique en oxygène (DCO)**

Le dosage de la matière organique chimiquement oxydable a été réalisé selon la méthode d'essai normalisée H.3 de la section technique de l'Association canadienne des pâtes et papiers (64).

Les produits chimiques utilisés (bichromate de potassium en milieu acide fort, acide sulfurique) proviennent de la compagnie Hach. Le spectrophotomètre (modèle DR/4000U) employé pour la mesure de colorimétrie est également de la compagnie Hach.

### **3.6.4 Toxicité des rejets aqueux**

La toxicité a également été évaluée sur les deux rejets aqueux. L'appareil Microtox utilisé est de la compagnie Microbics Corporapportn, modèle M-500. Le test comporte un réactif bactérien fait de bactéries bioluminescentes, une solution de reconstitution solubilisant le réactif bactérien, un diluant et une solution permettant d'ajuster la pression osmotique.

Une solution standard de sulfate de zinc 100 ppm a permis de calibrer le Microtox avant les essais des échantillons de toxicité inconnue.

Il faut noter qu'aucune correction de couleur n'a été nécessaire puisque les échantillons étaient incolore

## CHAPITRE 4

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1 CONDITIONS OPTIMALES POUR CHAQUE AGENT OXYDANT

##### 4.1.1 Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ )

##### 4.1.1.1 Détermination de la charge de peroxyde à ajouter dans le tritrateur

La blancheur ISO étant notre critère de décision, un minimum de blancheur de 57% ISO était requis pour la pâte flottée. Cette limite de 57% ISO a été fixée en se basant sur la littérature qui nous prévoyait une augmentation de 3 points de blancheur en présence de l'activateur TAED. Une telle hausse pouvait alors nous permettre d'atteindre la blancheur de 60% ISO exigée par le marché pour réintégrer les fibres désencrées dans du papier journal. Des essais préliminaires du procédé conventionnel de désencrage nous permis de déterminer que l'erreur expérimentale sur le niveau de blancheur était de 0.5% ISO. La variation de la charge de peroxyde à ajouter dans le tritrateur est présentée dans le tableau 4.1.

**TABEAU 4.1 Variation de la charge de peroxyde.**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 1 <math>H_2O_2 = 1,00\%</math> RTA = 1,45</b>	<b>ESSAI 2 <math>H_2O_2 = 1,50\%</math> RTA = 0,98</b>	<b>ESSAI 3 <math>H_2O_2 = 2,00\%</math> RTA = 0,94</b>
<b>Trituration</b>	55,0	54,6	55,5
<b>Flottation</b>	56,0	57,6	57,3

L'essai 1 ne correspond pas à notre critère de 57% ISO de blancheur. Nous constatons entre les essais 2 et 3 qu'une hausse de la concentration en peroxyde n'apporte pas de point supplémentaire de blancheur, les deux résultats étant

significativement égaux aux erreurs expérimentales près (seul un écart de plus de 0,5% ISO est considéré comme différence significative). Pour des raisons économiques, la concentration de 1,50% a donc été retenue.

Il est à préciser que le RTA a été calculé pour chaque essai selon la quantité d'hydroxyde de sodium (NaOH) ajoutée dans la liqueur de trituration afin d'obtenir un pH de 10,5 en début de trituration.

#### 4.1.1.2 Reproductibilité des résultats

Les résultats de reproductibilité des blancheurs sont présentés au tableau 4.2. Les essais pour évaluer la reproductibilité de nos résultats n'ont pas été effectués la même journée, ce qui nous a permis de déterminer les variations réelles du niveau de blancheur. Nous constatons que les résultats sont reproductibles aux erreurs expérimentales près.

**TABLEAU 4.2 Reproductibilité des résultats de variation de la charge de peroxyde.**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 2 <math>H_2O_2 = 1,50\%</math> RTA = 0,98</b>	<b>ESSAI 4 <math>H_2O_2 = 1,50\%</math> RTA = 0,98</b>
<b>Trituration</b>	54,6	54,8
<b>Flottation</b>	57,6	57,9

#### 4.1.1.3 Détermination du Rapport Total alcali (RTA) pour une charge de 1,50% de peroxyde

Une variation du rapport total alcali est présentée au tableau 4.3 et va permettre de minimiser le RTA pour augmenter la blancheur du papier formé. Nous constatons

que la blancheur obtenue à l'essai 7 est significativement différente et inférieure aux blancheurs des essais 4 et 6.

**TABLEAU 4.3 Variation du RTA pour une charge de 1,50% de peroxyde.**

NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)	ESSAI 7 $H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 0,75	ESSAI 4 $H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 0,98	ESSAI 6 $H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 1,25
Trituration	54,2	54,8	55,1
Flottation	56,5	57,9	58,3

Elle ne sera donc pas retenue. Par contre, les résultats des essais 4 et 6 sont comparables. Notre choix se portera donc sur le RTA de 0,98 pour des raisons économiques sur la consommation d'hydroxyde de sodium (NaOH).

#### 4.1.1.4 Reproductibilité des résultats

Les résultats de reproductibilité des blancheurs sont présentés au tableau 4.4.

**TABLEAU 4.4 Reproductibilité des résultats de variation du RTA pour une charge de 1,50% de peroxyde.**

NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)	ESSAI 4 $H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 0,98	ESSAI 8 $H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 0,98
Trituration	54,8	53,4
Flottation	57,9	57,5

Les résultats sont reproductibles aux erreurs expérimentales près et donnent une moyenne de blancheur après flottation de 57,7% ISO.

#### 4.1.1.5 Vérification de l'efficacité du peroxyde dans le tritrateur

Des essais de désencrage sans agent oxydant sont montrés au tableau 4.5 et ont été réalisés pour permettre d'affirmer que c'est le peroxyde qui est responsable du blanchiment des fibres, et non une variation de concentration en hydroxyde de sodium.

**TABLEAU 4.5 Désencrage sans ajout de peroxyde (désencrage conventionnel).**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 11 <math>H_2O_2 = 0</math> RTA = 0,98</b>	<b>ESSAI 12 <math>H_2O_2 = 0</math> RTA = 0,98</b>
<b>Trituration</b>	49,7	49,9
<b>Flottation</b>	51,8	51,8

Nous observons un gain de 2 points ISO entre le trituration et la flottation. Compte tenu que le papier utilisé a un vieillissement de 3 à 6 mois, un tel gain de blancheur est considéré comme significatif et acceptable. Nous passons également d'une blancheur de 51,8% ISO sans agent oxydant à une blancheur de 57,7% ISO avec ajout d'une charge de 1,50% de peroxyde, pour une même charge en alcali. L'addition de peroxyde est donc le seul responsable dans le blanchiment des fibres. Le tableau 4.5 nous indique également que les résultats sont reproductibles.

#### 4.1.2 Le peroxyde activé ( $H_2O_2$ + TAED)

##### **4.1.2.1 Détermination du RTA pour l'addition de TAED (Rapport Molaire (RM) = 0,3)**

En partant d'un rapport molaire d'activateur TAED/ $H_2O_2$  fixé à 0,3, le tableau 4.6 illustre les variations de RTA qui ont été effectuées afin de déterminer la combinaison la plus avantageuse.

La blancheur après flottation de l'essai 13 (RTA = 0,98) est trop faible par rapport aux autres essais. Les essais 15, 17, 16 et 14 ont des blancheurs significativement égales aux erreurs expérimentales près et la comparaison des essais 16 et 14 plus spécifiquement nous démontre que l'augmentation du RTA fait plafonner la blancheur. Une augmentation du RTA à une valeur de 2,00 n'est donc pas pertinente.

**TABLEAU 4.6 Variation du RTA pour un RM de 0,3 (peroxyde).**

<b>NIVEAU DE BLAN- CHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 13 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1,50% RTA = 0,98 RM TAED=0,3</b>	<b>ESSAI 15 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1,50% RTA = 1,25 RM TAED=0,3</b>	<b>ESSAI 17 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1,50% RTA = 1,50 RM TAED=0,3</b>	<b>ESSAI 16 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1,50% RTA = 1,75 RM TAED=0,3</b>	<b>ESSAI 14 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1,50% RTA = 2,00 RM TAED=0,3</b>
<b>Trituration</b>	52,8	54,4	56,4	57,1	57,0
<b>Flottation</b>	56,2	58,8	58,8	59,2	58,9

Le choix de RTA se portera sur la valeur de 1,75 de l'essai 16 en raison d'une tendance de la blancheur à la hausse.

#### 4.1.2.2 Reproductibilité des résultats

Les résultats de reproductibilité des blancheurs sont présentés au tableau 4.7.

**TABLEAU 4.7 Reproductibilité des résultats de variation du RTA pour un RM de 0,3 (peroxyde).**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 16 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1,50% RTA = 1,75 RM TAED = 0,3</b>	<b>ESSAI 20 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1,50% RTA = 1,75 RM TAED = 0,3</b>
<b>Trituration</b>	57,1	54,0
<b>Flottation</b>	59,2	59,3



Les résultats sont reproductibles aux erreurs expérimentales près et donnent une moyenne de blancheur après flottation de 59,3% ISO.

#### 4.1.2.3 Variation des RM pour le TAED

Le tableau 4.8 montre une variation du rapport molaire de l'activateur afin de déterminer la meilleure combinaison de la quantité d'activateur à ajouter pour des charges en peroxyde et en hydroxyde de sodium fixées.

**TABEAU 4.8** Variation des RM pour l'activateur dans les désencrages au peroxyde.

NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)	ESSAIS 28 ET 36 (MOYENNE) $H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 1,75 RM TAED = 0,1	ESSAI 35 $H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 1,75 RM TAED = 0,3	ESSAI 37 $H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 1,75 RM TAED = 0,5
Trituration	59,0	59,7	56,8
Flottation	61,3	62,3	58,9

Le rapport molaire d'activateur de 0,5 ne permet pas d'atteindre la blancheur de 60% ISO exigée par le marché. Les blancheurs obtenues aux RM de 0,1 et 0,3 sont significativement différentes. Notre choix se portera sur l'essai 35 car c'est avec ce RM d'activateur de 0,3 qu'il sera possible de diminuer au maximum la concentration en peroxyde pour maintenir la blancheur à 60% ISO.

#### 4.1.2.4 Diminution de la concentration de peroxyde pour maintenir 60% ISO

L'ajout de TAED a permis jusqu'ici d'augmenter la blancheur; mais il peut également permettre de diminuer la concentration d'agent oxydant. Celle-ci peut en effet être diminuée comme illustré au tableau 4.9 puisque seule une blancheur de 60% ISO est exigée pour réintégrer les fibres dans du papier journal. Une blancheur de 62,3% ISO obtenue avec une concentration de 1,50% de peroxyde et un RM d'activateur de 0,3 n'est donc pas nécessaire. Le tableau reprend également une

variation du RTA afin de déterminer la combinaison optimale de la concentration en peroxyde, en activateur et en hydroxyde de sodium.

**TABLEAU 4.9 Diminution de la concentration en peroxyde avec variation du RTA.**

NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)	ESSAI 46 $H_2O_2 = 1,00\%$ RTA = 1,45 RM TAED = 0,3	ESSAI 41 $H_2O_2 = 1,00\%$ RTA = 1,75 RM TAED = 0,3	ESSAI 45 $H_2O_2 = 1,00\%$ RTA = 2,00 RM TAED = 0,3
Trituration	56,3	58,4	57,1
Flottation	60,6	60,5	60,0

Une baisse de la concentration de peroxyde à 1,00% est suffisante et maximale pour permettre de maintenir la blancheur du papier à 60% ISO. L'augmentation du RTA à 2,00 n'est pas pertinente car elle ne permet pas d'augmenter la blancheur des fibres; l'essai 45 ne sera donc pas retenu. Les essais 46 et 41 nous donnent par contre des blancheurs significativement égales aux erreurs expérimentales près. Le choix entre ceux-ci sera fera donc alors en fonction de raisons économiques et se portera sur le RTA le plus bas, correspondant à 1,45 de l'essai 46.

#### **4.1.3 Conditions optimales pour le peroxyde et le peroxyde activé**

Les conditions optimales ont été déterminées et correspondent à l'obtention d'une blancheur de 60% ISO après l'étape de flottation. Elles sont reprises ci-dessous.

Désencrage conventionnel	RTA = 0,98
Désencrage au peroxyde	$H_2O_2 = 1,50\%$ RTA = 0,98
Désencrage au peroxyde activé	$H_2O_2 = 1,00\%$ RTA = 1,45 RM TAED/ $H_2O_2$ = 0,3

#### **4.1.4 Le perborate de sodium (SPB)**

##### **4.1.4.1 Détermination de la charge de perborate à ajouter dans le tritrateur**

La variation de la charge de perborate à ajouter dans le tritrateur est présentée dans le tableau 4.10. Les charges de 2,94%, 4,40% et 5,87% correspondent aux charges de peroxyde respectivement de 1,00%, 1,50% et 2,00%.

**TABLEAU 4.10      Variation de la charge de perborate.**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 54  SPB = 2,94% RTA = 0,48</b>	<b>ESSAIS 52-53 (MOYENNE) SPB = 4,40% RTA = 0,30</b>	<b>ESSAI 56  SPB = 5,10% RTA = 0,31</b>	<b>ESSAI 55  SPB = 5,87% RTA = 0,25</b>
<b>Trituration</b>	54,5	54,6	57,0	56,7
<b>Flottation</b>	58,4	58,8	60,3	61,1

L'essai 54 et la moyenne des essais 52 et 53 nous indiquent des valeurs de blancheurs significativement égales mais également faibles par rapport aux autres essais effectués.

La hausse de la concentration de perborate de 5,10% à 5,97% permet de gagner des points de blancheur mais il n'est pas nécessaire de retenir des conditions donnant une blancheur aussi élevée que 61,1% ISO.

Pour des raisons économiques, la concentration de 5,10% de l'essai 56 a donc été retenue. Il est à préciser que le RTA a été calculé pour chaque essai selon la quantité de NaOH ajoutée dans la liqueur de trituration afin d'obtenir un pH de 10,5 en début de trituration.

##### **4.1.4.2 Reproductibilité des résultats**

Les résultats de reproductibilité des blancheurs sont présentés au tableau 4.11.

**TABEAU 4.11      Reproductibilité des résultats de variation de la charge de perborate.**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 56 SPB = 5,10% RTA = 0,31</b>	<b>ESSAI 57 SPB = 5,10% RTA = 0,31</b>
<b>Trituration</b>	57,0	58,1
<b>Flottation</b>	60,3	60,5

Les résultats sont reproductibles aux erreurs expérimentales près, donnant une moyenne de blancheur de 57,6% ISO et de 60,4% ISO après les étapes respectivement de trituration et flottation.

#### **4.1.4.3 Détermination du RTA pour une charge de 5,10% de perborate**

Une variation du rapport total alcali est présentée au tableau 4.12 et va permettre de minimiser le RTA pour augmenter la blancheur du papier formé.

**TABEAU 4.12      Variation du RTA pour une charge de 5,10% de perborate.**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 58 SPB = 5,10% RTA = 0,10</b>	<b>ESSAIS 56 ET 57 (MOYENNE) SPB = 5,10% RTA = 0,31</b>	<b>ESSAI 59 SPB = 5,10% RTA = 0,50</b>
<b>Trituration</b>	55,7	57,6	57,7
<b>Flottation</b>	58,3	60,4	60,7

La blancheur obtenue à l'essai 58 est significativement différente et inférieure aux blancheurs de la moyenne des essais 56 et 57 et de l'essai 59. Elle ne sera donc pas retenue. Par contre, les résultats des essais de la moyenne et 59 sont comparables. Notre choix se portera donc sur le RTA de 0,31 pour des raisons économiques sur la consommation de NaOH.

#### 4.1.4.4 Reproductibilité des résultats

La reproductibilité des résultats pour une concentration de 5,10% en perborate et d'un RTA de 0,30 a été effectuée dans le cadre des paragraphes 4.1.4.2 et 4.1.4.3 par les essais 56 et 57.

#### 4.1.4.5 Vérification de l'efficacité du perborate dans le tritrateur

Des essais de désencrage sans agent oxydant sont montrés au tableau 4.13 et ont été réalisés pour permettre d'affirmer que c'est le perborate qui est responsable du blanchiment des fibres, et non une variation de concentration en hydroxyde de sodium.

**TABLEAU 4.13 Désencrage sans ajout de perborate (désencrage conventionnel).**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 60 SPB = 0 RTA = 0,30</b>	<b>ESSAI 61 SPB = 0 RTA = 0,30</b>
<b>Trituration</b>	50,1	50,1
<b>Flottation</b>	52,3	52,7

Comparativement à la moyenne des blancheurs après flottation des essais 56 et 57 (60,4% ISO), le tableau nous démontre que c'est bien le perborate qui blanchit les fibres puisque lorsque ce dernier est absent de la liqueur de trituration, le niveau de blancheur après flottation n'atteint que 52,5% ISO de moyenne (moyenne de essais 60 et 61).

#### 4.1.5 Le perborate activé (SPB + TAED)

##### 4.1.5.1 Détermination du RTA pour l'addition de TAED (RM = 0,3)

En se basant sur le rapport molaire d'activateur fixé à 0,3 dans le cas des essais avec peroxyde, le tableau 4.14 illustre les variations de RTA qui ont été effectuées pour les désencrages au perborate activé afin de déterminer la combinaison la plus

avantageuse. Il est à remarquer qu'un essai à un RTA de 0,30 a été effectué mais le pH au début de la trituration étant inférieur à 10,50 et la blancheur obtenue après flottation étant sous les 60% ISO, il n'a pas été jugé pertinent de faire apparaître ces résultats dans le tableau 4.14.

**TABLEAU 4.14 Variation du RTA pour un RM de 0,3 (perborate).**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 63 SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,3</b>	<b>ESSAI 64 SPB = 5,10% RTA = 0,75 RM TAED = 0,3</b>	<b>ESSAI 65 SPB = 5,10% RTA = 1,00 RM TAED = 0,3</b>
<b>Trituration</b>	58,0	58,6	56,2
<b>Flottation</b>	61,9	62,3	60,4

Une augmentation du RTA à 1,00 n'est pas pertinente puisque la blancheur mesurée est plus basse que celle des essais à RTA inférieur. L'essai 65 est donc écarté. Les blancheurs des expériences 63 et 64 sont significativement égales aux erreurs expérimentales près. Pour des raisons économiques, notre choix se portera donc sur les conditions de l'essai 63.

#### 4.1.5.2 Reproductibilité des résultats

Les résultats de reproductibilité des blancheurs sont présentés au tableau 4.15.

**TABLEAU 4.15 Reproductibilité des résultats de variation du RTA pour un RM de 0,3 (perborate).**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 70 SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,3</b>	<b>ESSAI 71 SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,3</b>	<b>ESSAI 72 SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,3</b>
<b>Trituration</b>	59,4	59,7	61,2
<b>Flottation</b>	62,7	63,1	63,6

La moyenne calculée des blancheurs pour les trois essais est de 60,1% ISO et 63,1% ISO respectivement après les étapes de trituration et de flottation. Nous pouvons constater que l'erreur de reproductibilité est de 0,9% ISO dans le cas de la flottation. Cette augmentation de l'erreur expérimentale comparativement aux essais 70 et 71 est due à l'utilisation d'un nouveau papier journal usagé. Le choix des essais considérés comme significativement égaux a été basé sur les valeurs moyennes de la mesure de la concentration effective en encre résiduelle (ERIC) en raison d'une difficulté à reproduire les résultats de blancheur avec le niveau de précision habituel de 0,5% ISO.

#### 4.1.5.3 Diminution du RM pour maintenir 60% ISO

Le tableau 4.16 montre une variation du rapport molaire de l'activateur afin de déterminer la meilleure combinaison de la quantité d'activateur à ajouter pour des charges en peroxyde et en hydroxyde de sodium fixées.

Il n'est pas pertinent d'augmenter le RM de l'activateur au-delà de 0,3 puisque l'essai 68 (RM TAED = 0,5) nous montre une baisse de blancheur. Les blancheurs de l'essai 67 et de la moyenne des essais 70, 71 et 72 sont significativement égales aux erreurs expérimentales près.

**TABLEAU 4.16**      **Variation des RM pour l'activateur dans les désencrages au perborate.**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 67 SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,1</b>	<b>ESSAIS 70, 71, 72 (MOYENNE) SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,3</b>	<b>ESSAI 68 SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,5</b>
<b>Trituration</b>	59,6	60,1	59,3
<b>Flottation</b>	62,8	63,1	62,3

Nous ne constatons donc aucune amélioration en passant d'un RM de 0,1 à un RM de 0,3. La solution la plus économique va alors être privilégiée, à savoir un RM d'activateur de 0,1.

#### 4.1.5.4 Reproductibilité des résultats

Le tableau 4.17 reprend les résultats de la reproductibilité des blancheurs.

**TABLEAU 4.17      Reproductibilité des résultats de la variation des RM pour l'activateur dans les désencrages au perborate.**

<b>NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)</b>	<b>ESSAI 67 SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,1</b>	<b>ESSAI 73 SPB = 5,10% RTA = 0,50 RM TAED = 0,1</b>
<b>Trituration</b>	59,6	59,4
<b>Flottation</b>	62,8	63,0

Les essais 67 et 73 démontrent la reproductibilité des résultats de blancheurs avec une moyenne de 59,5% ISO et 62,9% ISO pour la trituration et la flottation respectivement.

#### 4.1.5.5 Diminution de la concentration du perborate pour maintenir 60% ISO et variation du RTA

L'ajout de TAED a permis jusqu'ici d'augmenter la blancheur, comme dans le cas du peroxyde; mais il peut également permettre de diminuer la concentration d'agent oxydant. Celle-ci peut en effet être diminuée comme illustré au tableau 4.18 puisque seule une blancheur de 60% ISO est exigée pour réintégrer les fibres dans du papier journal. Une blancheur moyenne de 62,9% ISO des essais 67 et 73, obtenue avec une concentration de 1,50% de peroxyde et un RM d'activateur de 0,3 n'est donc pas nécessaire. Une variation simultanée des RTA va permettre d'optimiser les conditions expérimentales.



**TABLEAU 4.18 Variation de la concentration en perborate et variation du RTA.**

NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)	ESSAI 75 SPB = 4,40% RTA = 0,20 RM TAED = 0,1	ESSAI 74 SPB = 4,40% RTA = 0,30 RM TAED = 0,1
Trituration	59,5	60,0
Flottation	61,0	62,1

Les blancheurs après flottation obtenues en diminuant la concentration de perborate à 4,40% nous indiquent qu'il est encore possible de baisser celle-ci à une valeur inférieure tout en conservant le 60% ISO exigé par le marché.

#### 4.1.5.6 Diminution supplémentaire de la concentration du perborate pour maintenir 60% ISO et variation du RTA

La diminution supplémentaire de la concentration en perborate est illustrée dans la tableau 4.19. Elle sera accompagnée d'une variation de RTA pour optimiser les conditions.

**TABLEAU 4.19 Variation supplémentaire de la concentration en perborate et variation du RTA.**

NIVEAU DE BLANCHEUR (% ISO)	ESSAI 77 SPB = 2,94% RTA = 0,20 RM TAED = 0,1	ESSAI 76 SPB = 2,94% RTA = 0,30 RM TAED = 0,1	ESSAI 78 SPB = 2,94% RTA = 0,50 RM TAED = 0,1
Trituration	58,2	58,1	57,1
Flottation	59,6	59,8	60,3

Les résultats des essais 77 et 76 sont significativement égaux aux erreurs expérimentales près. Notre choix va s'orienter alors préférentiellement vers les

conditions de l'essai 78 qui nous permettent d'atteindre de façon plus confortable le 60% ISO de blancheur.

#### **4.1.6 Conditions optimales pour le perborate et le perborate activé**

Les conditions optimales ont été déterminées et correspondent à l'obtention d'une blancheur de 60% ISO après l'étape de flottation. Elles sont reprises ci-dessous.

Désencrage conventionnel	RTA = 0,30
Désencrage au perborate	SPB = 5,10% RTA = 0,30
Désencrage au perborate activé	SPB = 2,94% RTA = 0,50 RM TAED = 0,1

## **4.2 COMPARAISON DES EFFICACITÉS DES DIVERS AGENTS OXYDANTS: PEROXYDE, PEROXYDE ACTIVÉ, PÉRBORATE, PERBORATE ACTIVÉ**

---

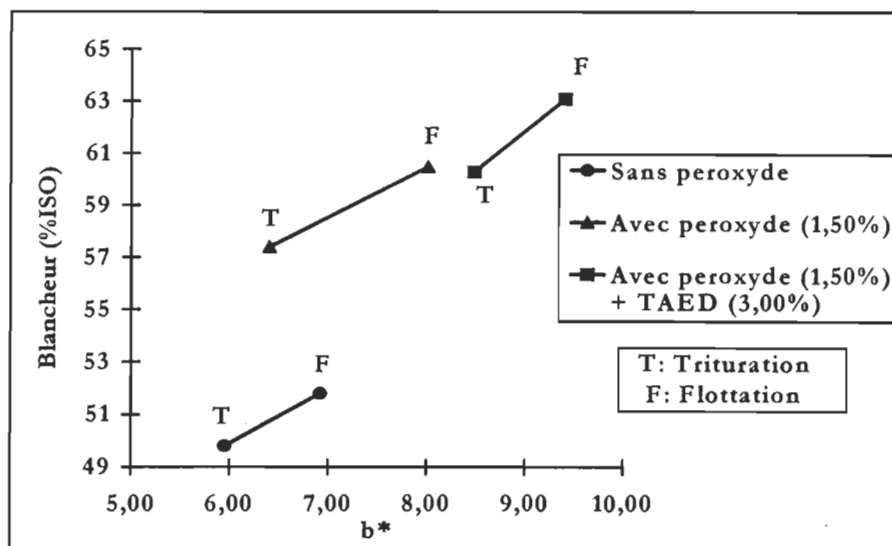
### **4.2.1 Propriétés optiques**

#### **4.2.1.1 Blancheur et coordonnée de couleur b\***

La figure 4.1 démontre de façon significative que l'addition du peroxyde au tritrateur représente un moyen efficace d'augmenter le niveau de blancheur de la pâte désencrée.

Le désencrage sans ajout de peroxyde produit une pâte dont la blancheur est de 51,8% ISO. L'utilisation d'une concentration de 1,50% de peroxyde et d'un rapport total alcali de 0,98 au tritrateur permet d'augmenter le niveau de blancheur à 60,5% ISO. L'addition simultanée d'une concentration de 3,00% de l'activateur TAED et de

1,50% de peroxyde, et ce en augmentant le rapport total alcali à 1,75, produit une pâte dont le niveau de blancheur est de 63,1% ISO.



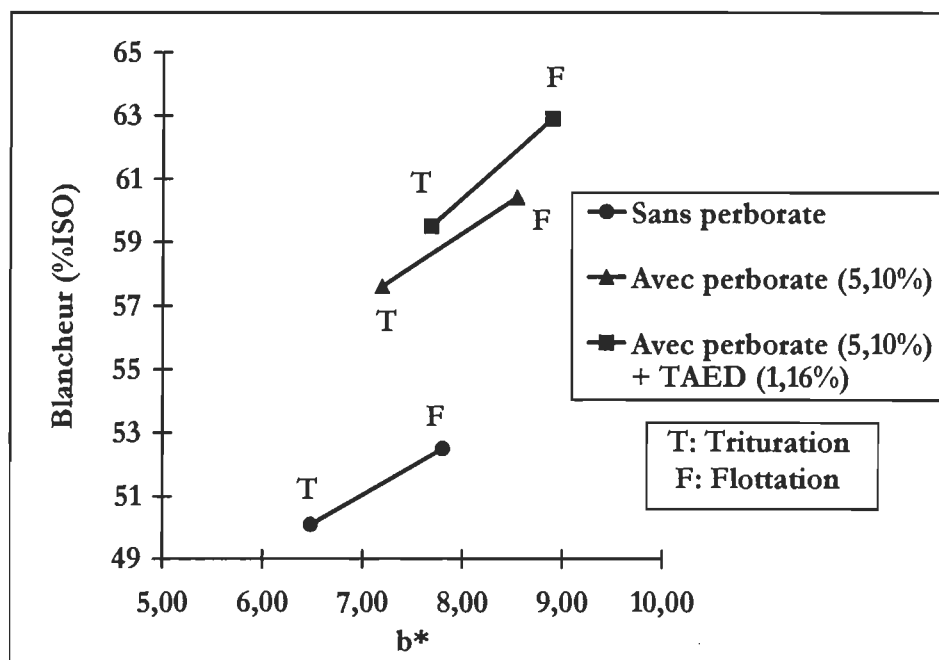
**FIGURE 4.1 Efficacité de désencrage pour le peroxyde d'hydrogène.**

L'utilisation de l'activateur permet alors soit d'augmenter le niveau de blancheur, soit de réduire la concentration initiale requise de l'agent oxydant pour un niveau de blancheur souhaité, 60% ISO dans notre cas.

L'obtention d'un papier dont la blancheur est de 60% ISO peut se faire par addition d'une concentration de 1,50% de peroxyde ou par le mélange de 1,00% de peroxyde avec 2,00% d'activateur TAED, ce qui permet de réaliser une économie de 33% d'agent oxydant. Un essai avec l'addition de TAED sans l'utilisation d'hydroxyde de sodium ne pouvait être effectué, car la génération d'acide peracétique par l'activateur nécessite la présence d'ion perhydroxyle généré par le peroxyde en milieu alcalin.

Les résultats montrent également que la teinte jaune des papiers s'intensifie par l'ajout de peroxyde et/ou d'activateur. En ce qui concerne ce dernier, l'augmentation du rapport total alcali est probablement responsable de ce phénomène de noircissement alcalin.

Le perborate de sodium représente une alternative tout aussi intéressante que le peroxyde lorsqu'il est ajouté au tritrateur. La figure 4.2 montre que le niveau de blancheur de 60% ISO requis par le marché peut être obtenu avec l'addition de 5,10% de perborate et à un rapport total alcali de 0,30. L'efficacité de l'activateur TAED est à nouveau démontrée car celui-ci permet d'augmenter le niveau de blancheur à 62,9% ISO, et ce pour des concentrations respectives de 5,10% de perborate et de 1,16% de TAED. Dans ce dernier cas, le rapport total alcali sera haussé à 0,50.



**FIGURE 4.2 Efficacité de désencrage pour le perborate de sodium.**

De même que pour le peroxyde, l'addition du TAED permet donc soit d'augmenter le niveau de blancheur, soit de réduire la concentration initiale requise de l'agent oxydant à un niveau de blancheur de 60% ISO dans notre cas. Si les concentrations respectives de perborate et de TAED sont réduites de 5,10% à 2,94% et de 1,16% à 0,67%, l'obtention du niveau de blancheur de 60% ISO requis par le marché est atteinte. Donc, l'addition de l'activateur peut permettre d'économiser jusqu'à 42% de perborate.

L'addition du perborate et du perborate activé (+TAED) intensifie la teinte jaune des papiers. Toutefois, il faut noter que l'alcalinité nécessaire en terme d'hydroxyde de sodium lors de l'utilisation d'activateur est supérieure dans le cas du peroxyde comparativement au perborate. En effet, l'utilisation de perborate nécessite une quantité moindre d'hydroxyde de sodium.

#### 4.2.1.2 Mesure de la concentration effective en encre résiduelle (ERIC)

Les valeurs de ERIC des agents oxydants avec ou sans activateur, après trituration et flottation sont présentées aux tableaux 4.20 et 4.21.

**TABLEAU 4.20 Valeurs de ERIC pour le peroxyde et le peroxyde activé.**

	<b>ERIC TRITURATION (ppm)</b>	<b>ERIC FLOTTATION (ppm)</b>
<b>Désencrage conventionnel</b>	354 ± 36	192 ± 13
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,50%)</b>	287 ± 35	153 ± 5
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,00%) + TAED (2,00%)</b>	185 ± 11	107 ± 3

**TABLEAU 4.21 Valeurs de ERIC pour le perborate et le perborate activé.**

	<b>ERIC TRITURATION (ppm)</b>	<b>ERIC FLOTTATION (ppm)</b>
<b>Désencrage conventionnel</b>	335 ± 15	159 ± 5
<b>Perborate (5,10%)</b>	288 ± 41	155 ± 7
<b>Perborate (2,94%) + TAED (0,67%)</b>	252 ± 7	133 ± 4

Les résultats de ERIC pour les différents désencrages conventionnels après flottation ne sont pas les mêmes car ceux-ci ont été effectués avec différents rapports d'alcali total qui ont été déterminés pour le peroxyde et le perborate.

En effectuant la comparaison des valeurs de ERIC obtenues après trituration et celles mesurées après flottation, il apparaît que la baisse de la concentration en encre est plus importante dans le cas de la trituration quand on passe du désencrage conventionnel au désencrage avec agent oxydant activé (de 354 ppm à 185 ppm pour le peroxyde et de 335 ppm à 252 ppm pour les désencrages au perborate) que dans le cas de la flottation où la diminution se fait de 192 ppm à 107 ppm pour le peroxyde et de 159 ppm à 133 ppm pour les désencrages au perborate. La mesure de ERIC permet de quantifier effectivement la diminution de la quantité d'encre résiduelle présente sur les feuilles après flottation et semble être un bon indicateur de l'efficacité de cette étape de flottation.

Les mesures de la concentration résiduelle d'encre tendent à diminuer en présence de l'activateur et ce, après l'étape de trituration comme après la flottation. On passe de 287 ppm à 185 ppm après trituration et de 153 ppm à 107 ppm près l'étape de flottation pour les essais au peroxyde activé au TAED.

Toutefois l'addition de perborate dans le procédé de désencrage indique une valeur d'encre résiduelle similaire à celle du désencrage conventionnel (150 ppm vs 155 ppm). L'addition du perborate et de l'activateur ne produit pas de variations significatives au niveau de la pâte triturée, cependant on observe une légère diminution de l'encre résiduelle sur la pâte triturée.

#### **4.2.1.3 Opacité du papier**

Les mesures d'opacité des agents oxydants avec ou sans activateur sont présentées au tableau 4.22.

L'addition de ces divers agents oxydants activés ou non n'a pas eu d'effet marqué sur l'opacité des papiers; les valeurs oscillent entre 96 et 98%.

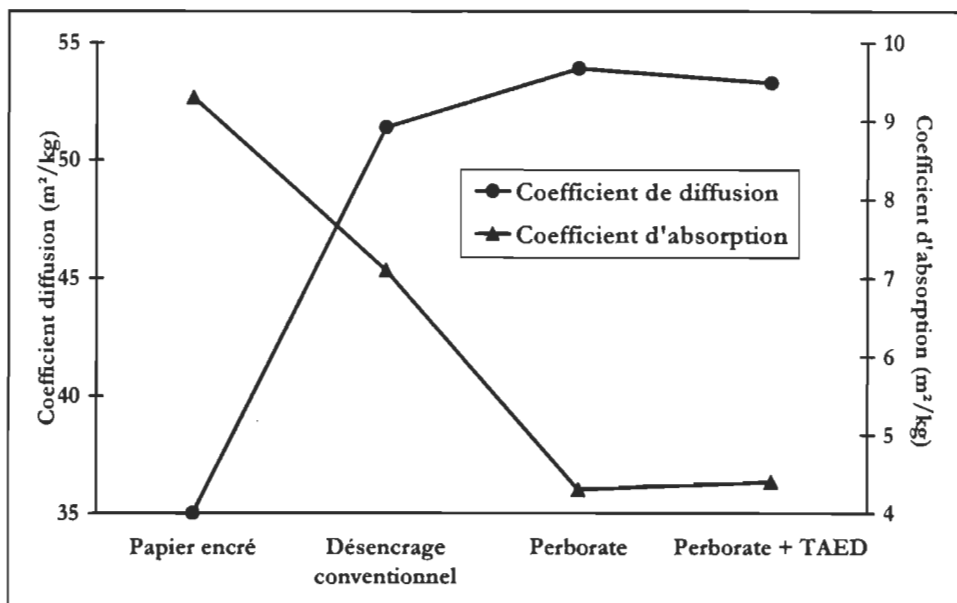
TABLEAU 4.22 Valeurs de l'opacité pour le peroxyde et le perborate.

	<b>OPACITÉ (%)</b>
<b>Papier encré</b>	97
<b>Désencrage conventionnel peroxyde d'hydrogène</b>	98
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,50%)</b>	96
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1,00%) + TAED (2,00%)</b>	96
<b>Désencrage conventionnel perborate de sodium</b>	98
<b>Perborate (5,10%)</b>	96
<b>Perborate (2,94%) + TAED (0,67%)</b>	96

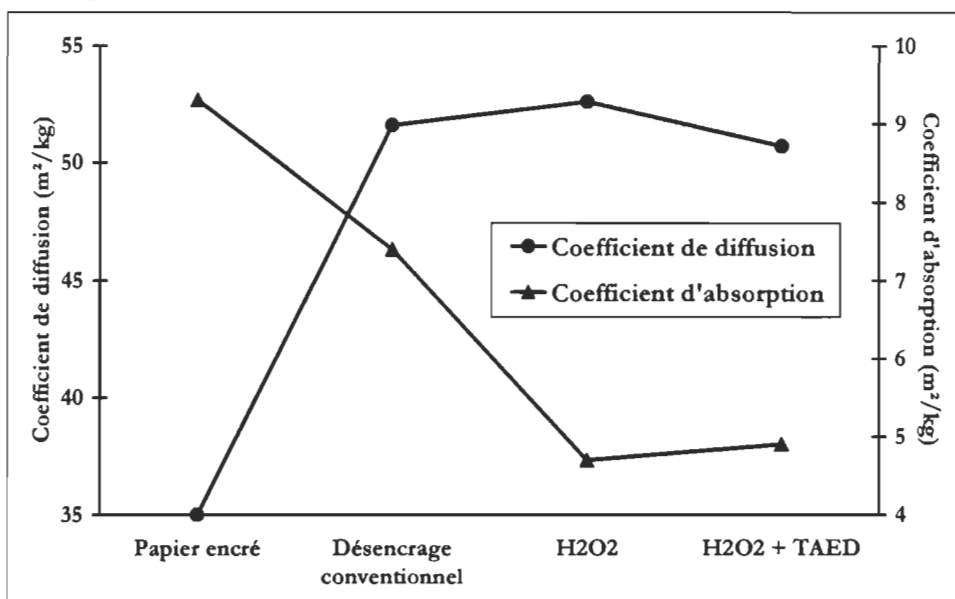
#### 4.2.1.4 Coefficient de diffusion et coefficient d'absorption de la lumière du papier

Le coefficient de diffusion tend à augmenter de façon significative par rapport au papier journal encré de départ qui nous sert de référence, ceci étant dû à l'ajout de produits alcalins dans l'étape de trituration. Les valeurs, accrues de 48% par rapport à la référence pour le peroxyde (figure 4.3), on passe de 35 m<sup>2</sup>/kg à 52 m<sup>2</sup>/kg, et de 51% par rapport au papier encré après ajout de perborate (figure 4.4), on passe de 35 m<sup>2</sup>/kg à 53 m<sup>2</sup>/kg, se maintiennent ensuite dans les cas des désencrages conventionnels (sans ajout d'agent oxydant) et non-conventionnels (avec addition d'agent oxydant ou d'agent oxydant activé). Le coefficient d'absorption a le comportement inverse et tend à diminuer par rapport au papier encré de base autant dans le cas du peroxyde (figure 4.3) que du perborate (figure 4.4). Le coefficient d'absorption de la lumière étant une évaluation de la quantité de groupements chromophores, une diminution de celui-ci signifie une baisse du nombre de ces groupements qui confèrent au papier une couleur jaune (60). Une charge de 1,50% de peroxyde permet de réduire le coefficient d'absorption de 64% (en passant d'une valeur de 7,4 à 4,7 m<sup>2</sup>/kg avec ajout de peroxyde pour le même RTA) et une charge

de 5,10% de perborate permet de diminuer le coefficient d'absorption de 61% (en passant de 7,1 à 4,3 m<sup>2</sup>/kg pour un RTA identique).



**FIGURE 4.3** Coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière pour le peroxyde d'hydrogène.



**FIGURE 4.4** Coefficients de diffusion et d'absorption de la lumière pour le perborate de sodium.

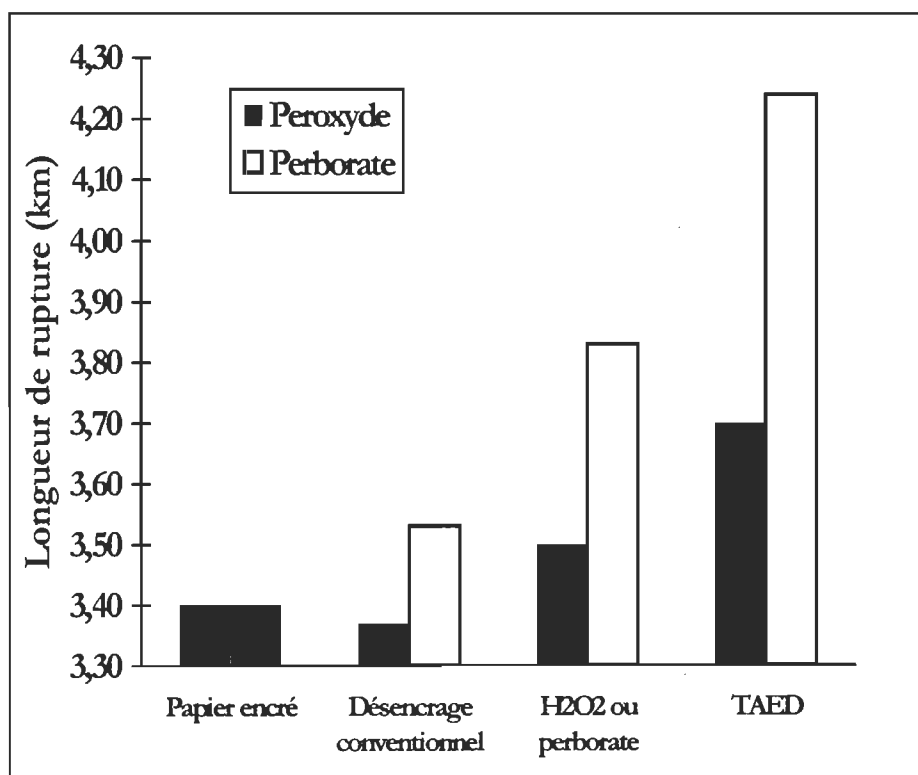


La combinaison de ces deux tendances inverses est bénéfique pour les papiers formés. Plus spécifiquement, l'activateur n'a pas d'action sur les coefficients de diffusion et d'absorption. Nous constatons en effet sur les figures 4.3 et 4.4 que l'addition du TAED n'apporte aucune variation significative de valeur des coefficients que se soit dans les désencrages au peroxyde activé ou au perborate activé.

#### **4.2.2 Propriétés physiques**

Les figures 4.5, 4.6 et 4.7 représentent les propriétés physiques telles que la longueur de rupture, l'indice d'éclatement et l'indice de déchirure.

Elles ont été obtenues pour le papier encré (papier de base), le désencrage conventionnel soit sans ajout d'agent oxydant, le désencrage avec addition d'agent oxydant (peroxyde d'hydrogène ou perborate de sodium) et le désencrage avec l'ajout d'agent oxydant et de l'activateur TAED.



**FIGURE 4.5** Longueur de rupture.

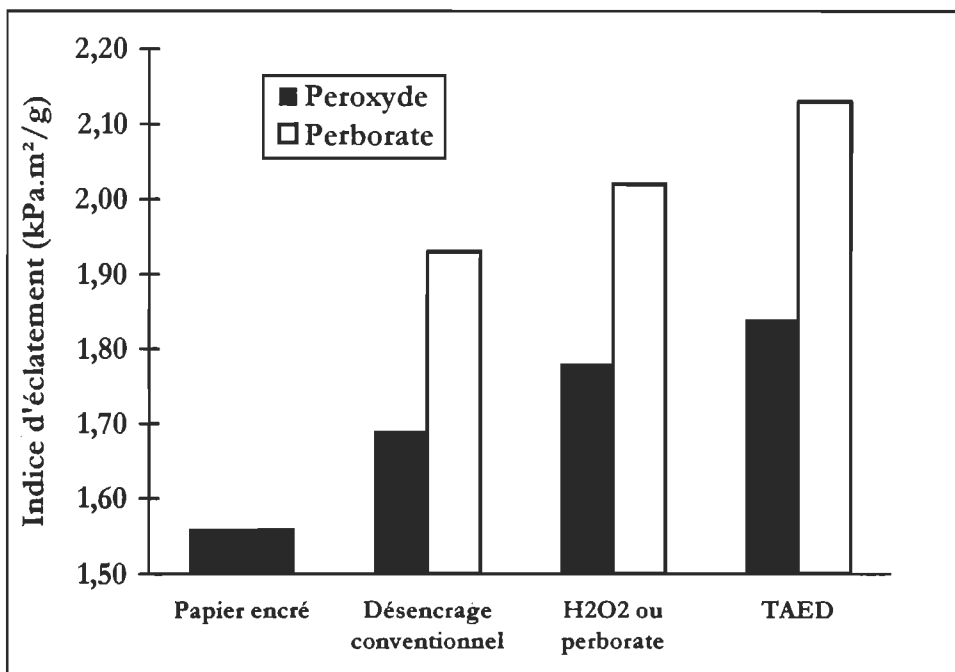


FIGURE 4.6 Indice d'éclatement.

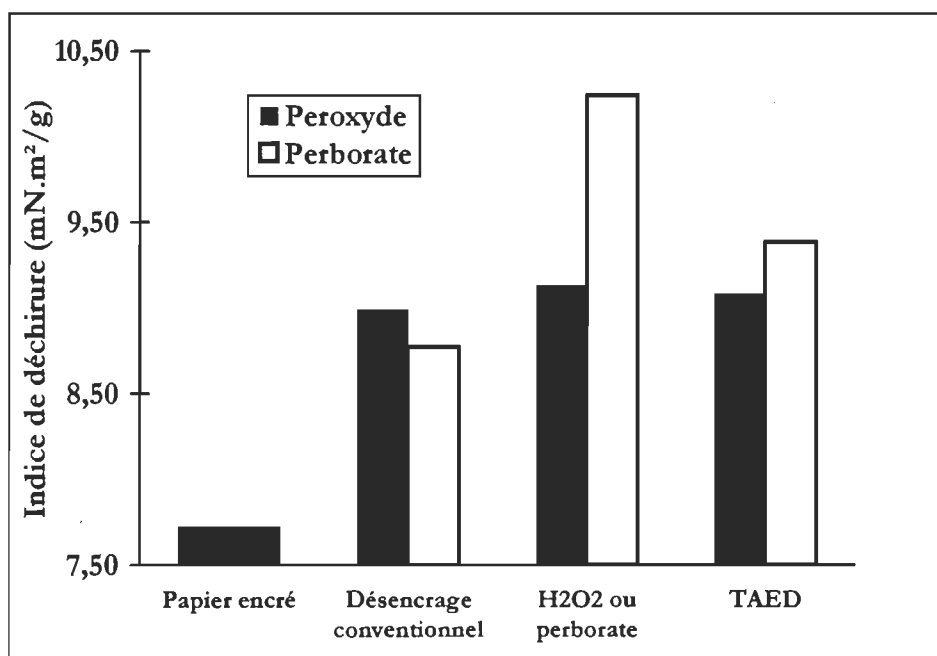


FIGURE 4.7 Indice de déchirure.

De façon générale, le procédé de désencrage conventionnel permet d'augmenter la résistance des papiers en terme de longueur de rupture, d'indice d'éclatement et d'indice de déchirure. Cette amélioration est due à l'utilisation d'hydroxyde de sodium qui permet de gonfler les fibres et aide à la fibrillation lors de la trituration. L'addition de peroxyde ou de perborate dans l'étape de trituration a très peu d'effet marqué sur les propriétés physiques. Cependant, l'utilisation de perborate augmente de façon significative l'indice de déchirure du papier, ce gain étant de 20%.

L'ajout combiné de l'agent oxydant et de l'activateur TAED améliore la longueur de rupture, l'indice d'éclatement et permet de maintenir l'indice de déchirure. Cependant, ces hausses sont beaucoup plus importantes pour le perborate comparativement au peroxyde. Cela peut partiellement s'expliquer par la différence d'alcalinité entre les essais de désencrage au peroxyde (1,14% de NaOH) et au perborate (1,20% de NaOH). Il faut toutefois noter qu'il est difficile d'évaluer si l'activateur participe à cette amélioration ou si tout simplement que l'augmentation nécessaire de l'alcalinité est le principal responsable de cet effet.

En effet, l'utilisation de l'activateur sans la présence du milieu alcalin ne peut être expérimentée puisqu'il est nécessaire de produire les ions perhydroxyles qui eux sont générés en présence de peroxyde et d'hydroxyde de sodium. La présence de ces ions et de l'activateur permet alors de produire notre agent de blanchiment en l'occurrence l'acide peracétique.

#### **4.2.3 Coûts de production**

Les coûts de production générés par l'addition du peroxyde et le perborate (avec et sans activateur TAED) au tritrateur ont été calculés en dollar américain (\$US) par tonne métrique de pâte séchée à l'air (TMSA). Le tableau 4.23 montre les coûts de production estimés pour différentes alternatives en vue de blanchir la pâte désencrée à un niveau de 60% ISO exigé par le marché.

**TABLEAU 4.23 Coûts de production pour le peroxyde et le perborate (avec et sans activateur).**

	COÛT (\$US/TMSA)
<b>Désencrage conventionnel peroxyde</b> NaOH = 1,14%	47,8
<b>Désencrage au peroxyde</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1,50% NaOH = 1,14%	70,6
<b>Désencrage au peroxyde activé</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1,00% NaOH = 1,12% TAED = 2,00%	122,9
<b>Désencrage conventionnel SPB</b> NaOH = 1,20%	48,3
<b>Désencrage au perborate</b> SPB = 5,10% NaOH = 1,20%	76,3
<b>Désencrage au perborate activé</b> SPB = 2,94% NaOH = 1,14% TAED = 0,67%	84,1

Les coûts des deux désencrages conventionnels (sans agent oxydant) sont légèrement différents puisque les RTA, et par conséquent les concentrations en hydroxyde de sodium, sont différents. Cela s'explique par une des étapes de l'optimisation des conditions expérimentales où il fallait prouver que c'était bien l'agent oxydant, et uniquement lui, qui était responsable du blanchiment des fibres.

Les coûts de l'utilisation du peroxyde et du perborate sont respectivement de 70,6 \$US/TMSA et de 76,3 \$US/TMSA, la plus faible concentration mais le prix plus élevé du peroxyde compensant la plus haute concentration et le prix plus bas du perborate. L'ajout de l'activateur dans le cas du peroxyde provoque une très grande augmentation des coûts de production, ceci étant dû au coût actuel de l'activateur TAED qui demeure élevé.

L'ajout de l'activateur TAED dans le cas du désencrage au perborate activé provoque une augmentation moins importante du coût que dans le cas du peroxyde activé; en effet, l'apport de coût de l'activateur est de 20 \$US pour 0,67% de TAED dans le cas du désencrage au perborate activé comparativement à 60\$ US de TAED pour le désencrage au peroxyde activé. Il est à remarquer que le coût du désencrage au perborate activé est de 32% moins cher que le même désencrage au peroxyde activé.

#### **4.2.4 Analyse environnementale**

Les propriétés environnementales ont été mesurées sur les deux rejets des essais, soient la mousse d'encre récupérée lors de l'étape de flottation et l'eau ayant servi à la formation des feuilles de papier. Toutes les mesures environnementales ont été effectuées sur les essais des désencrages conventionnels (sans ajout d'agent oxydant), les désencrages avec addition d'agent oxydant (peroxyde ou perborate), les désencrages avec ajout d'agent oxydant activé (peroxyde activé ou perborate activé) et les désencrages réalisés avec les mêmes concentrations de produits chimiques que dans le cas des agents oxydants activés mais sans ajout de l'activateur TAED.

Ces essais sont repris sous le nom de « test environnemental TAED » et permettent de déterminer si l'activateur, et uniquement lui, a un éventuel effet sur l'environnement. Le tableau 4.24 récapitule des différentes concentrations des produits chimiques utilisés dans chaque cas.

##### **4.2.4.1 pH et la température**

En ce qui concerne la mousse, les lectures de pH ont varié entre 8,3 et 9,0. La température s'est maintenue entre 33°C et 35°C. Pour ce qui concerne l'eau des feuilles, les pH se situent entre 6,5 et 7,3, tandis que les niveaux de température enregistrés sont compris entre 16°C et 20°C. Il est à constater que ces valeurs sont en

parfait accord avec les normes imposées par le gouvernement qui imposent des températures inférieures à 65°C et des pH compris entre 6,0 et 9,5 (39).

**TABLEAU 4.24 Concentrations des produits chimiques utilisés.**

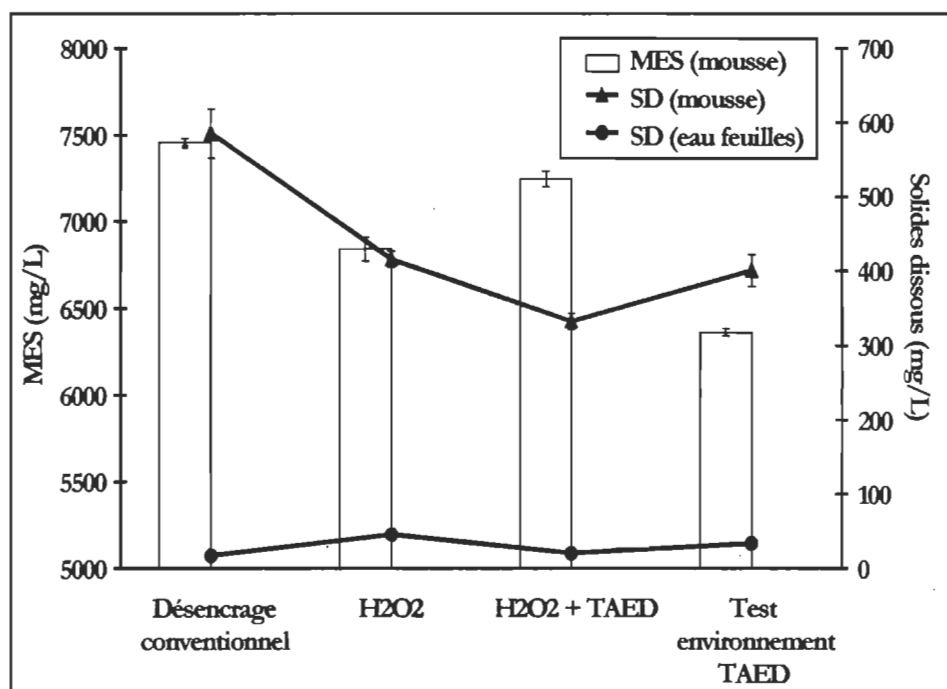
	<b>CONCENTRATION (%)</b>
<b>Désencrage conventionnel peroxyde</b>	NaOH = 1,14
<b>Désencrage au peroxyde (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	NaOH = 1,14 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1,50
<b>Désencrage au peroxyde activé (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + TAED)</b>	NaOH = 1,12 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1,00 TAED = 2,00
<b>Test environnemental TAED peroxyde</b>	NaOH = 1,12 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1,00
<b>Désencrage conventionnel Perborate</b>	NaOH = 1,20
<b>Désencrage au perborate (SPB)</b>	NaOH = 1,20 SPB = 5,10
<b>Désencrage au perborate activé (SPB + TAED)</b>	NaOH = 1,14 SPB = 2,94 TAED = 0,67
<b>Test environnemental TAED peroxyde</b>	NaOH = 1,14 SPB = 2,94

#### 4.2.4.2 Matières en suspension et solides dissous

Afin de réaliser la suite de notre analyse environnementale, deux hypothèses de travail ont été émises. La première est que le volume de la mousse d'encre récupérée lors de l'étape de flottation a été considérée comme constant dans tous les essais de désencrage. Cela implique donc que le volume de la suspension fibreuse désencrée

recupérée a également été considéré comme constant étant donné que le volume de la cellule de flottation est de 17 litres invariablement. La seconde hypothèse est que la consistance de la suspension fibreuse à la sortie de la cellule de flottation est demeurée inchangée dans tous les essais de désencrage.

En tenant compte de ces deux hypothèses de travail, les figures 4.8 et 4.9 représentent les résultats obtenus quant aux matières en suspension et aux solides dissous des rejets, et ce pour l'addition de peroxyde et de perborate au tritrateur.



**FIGURE 4.8 Matières en suspension et solides dissous (mg/L) pour l'addition de peroxyde d'hydrogène avec et sans TAED.**

La quantité de matières en suspension dans la mousse d'encre diminue de façon significative lorsque le peroxyde est ajouté par rapport à un désencrage conventionnel. L'addition de peroxyde dans le tritrateur forme en effet des anions perhydroxyles qui attaquent les composés cellulosiques et hémicellulosiques des fibres et plus particulièrement des petites fibres, appelées fines. Il se forme alors des groupements acétals de plus faible poids moléculaire. La diminution des matières en suspension entre le désencrage conventionnel et le désencrage avec ajout de peroxyde

devrait alors être compensée par une certaine augmentation de la quantité de solides dissous présents. Or, nous observons une diminution des solides dissous parallèlement à la baisse des matières en suspension. Certains solides dissous facilement oxydables subissent donc une décomposition totale en  $H_2O$  et  $CO_2$  due à l'ajout de l'agent oxydant.

Lorsque l'activateur TAED est ajouté, on constate une augmentation des matières en suspension couplée à une diminution supplémentaire de la quantité des solides dissous dans la mousse d'encre. Cela peut nous indiquer que l'activateur n'a pas d'effet sur l'oxydation des fibres ou que l'action de l'ajout du TAED a été totalement compensée par la diminution des concentrations en hydroxyde de sodium et peroxyde d'hydrogène.

Le choix entre ces deux alternatives se fait à la lumière des résultats du test environnemental du TAED. La figure 4.8 nous indique que la quantité de matières en suspension dans la mousse d'encre diminue et que celle des solides dissous augmente significativement lorsque l'activateur est enlevé, aux mêmes concentrations de  $H_2O_2$  et de NaOH. On peut donc conclure que le TAED accentue l'oxydation des fines qui se retrouvent ensuite sous forme de solides dissous mais que son effet était compensé par la diminution des concentrations en peroxyde d'hydrogène et en hydroxyde de sodium.

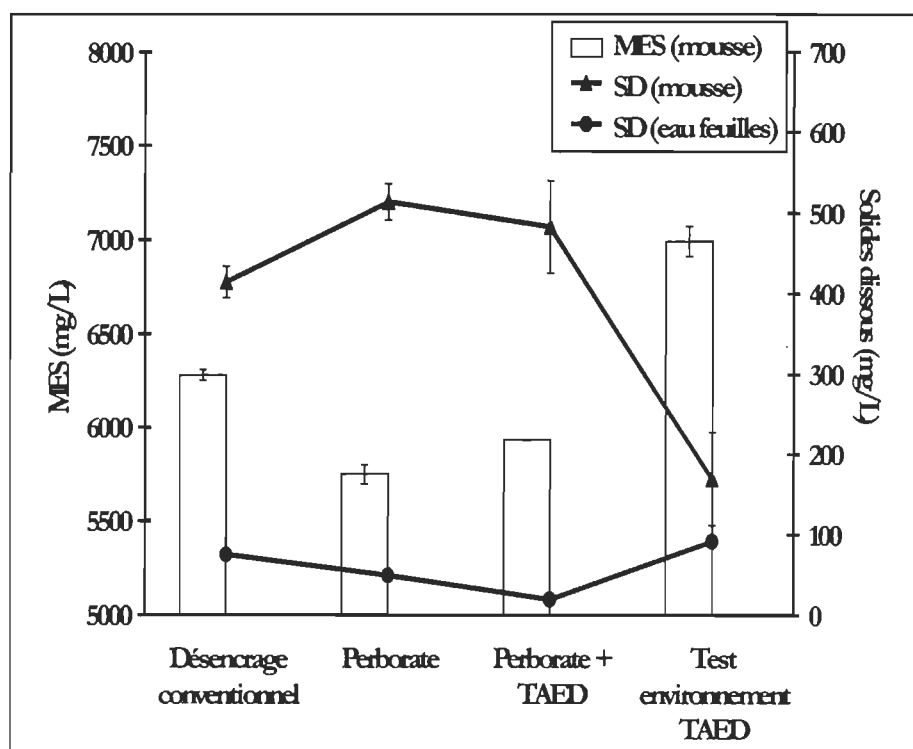
Les matières en suspension contenues dans l'eau de formation des feuilles n'apparaissent pas sur la figure 4.8, leurs valeurs étant trop faibles.

La quantité de solides dissous contenus dans l'eau de formation des feuilles augmente légèrement lors de l'ajout du peroxyde. Cela nous indique que cette eau contient plus de solides dissous, ils sont moins facilement oxydables que la mousse d'encre. Sur la figure 4.8, les erreurs relatives des solides dissous dans l'eau des feuilles n'apparaissent, celles-ci étant trop faibles.



Lorsque l'activateur est ajouté, la quantité de solides dissous diminue. Cela peut nous pousser à conclure que l'activateur permet une meilleure oxydation des solides dissous oxydables présents dans l'eau de formation des feuilles.

Cette hypothèse est confirmée par le fait que, en enlevant le TAED aux mêmes concentrations de NaOH et  $H_2O_2$ , la quantité de solides dissous est à la hausse. Cette constatation indique donc bien que l'activateur accentue l'oxydation des solides dissous contenus dans l'eau de formation des feuilles.



**FIGURE 4.9** Matières en suspension et solides dissous (mg/L) pour l'addition de perborate de sodium avec et sans TAED.

Les résultats présentés sur la figure 4.9 montrent une diminution significative de la quantité de matières en suspension dans la mousse d'encre lorsque l'agent oxydant est ajouté au tritrateur. Celle-ci est due à l'oxydation préférentielle des fines par le perborate. Cette oxydation fait augmenter parallèlement la quantité de solides dissous dans la mousse d'encre.

Lorsque l'activateur est ajouté, les quantités de matières en suspension augmentent légèrement et celles de solides dissous dans la mousse restent inchangées aux erreurs expérimentales près. Deux explications sont possibles: l'activateur n'induit pas d'oxydation supplémentaire ou l'action d'addition de celui-ci est compensée par la diminution des concentrations en perborate et en hydroxyde de sodium.

C'est cette seconde explication qui sera privilégiée car, en analysant les résultats du test environnemental, aux mêmes concentrations de perborate et d'hydroxyde de sodium, nous constatons une hausse significative des matières en suspension et une diminution parallèle des solides dissous dans la mousse d'encre. Le TAED permettrait donc une meilleure oxydation des fines et des solides dissous facilement oxydables ou biodégradables mais son action était contrecarrée par la diminution des charges en perborate et en NaOH.

Nous constatons sur la figure 4.9 que les matières en suspension de l'eau de formation des feuilles n'apparaissent pas car leurs valeurs sont trop faibles.

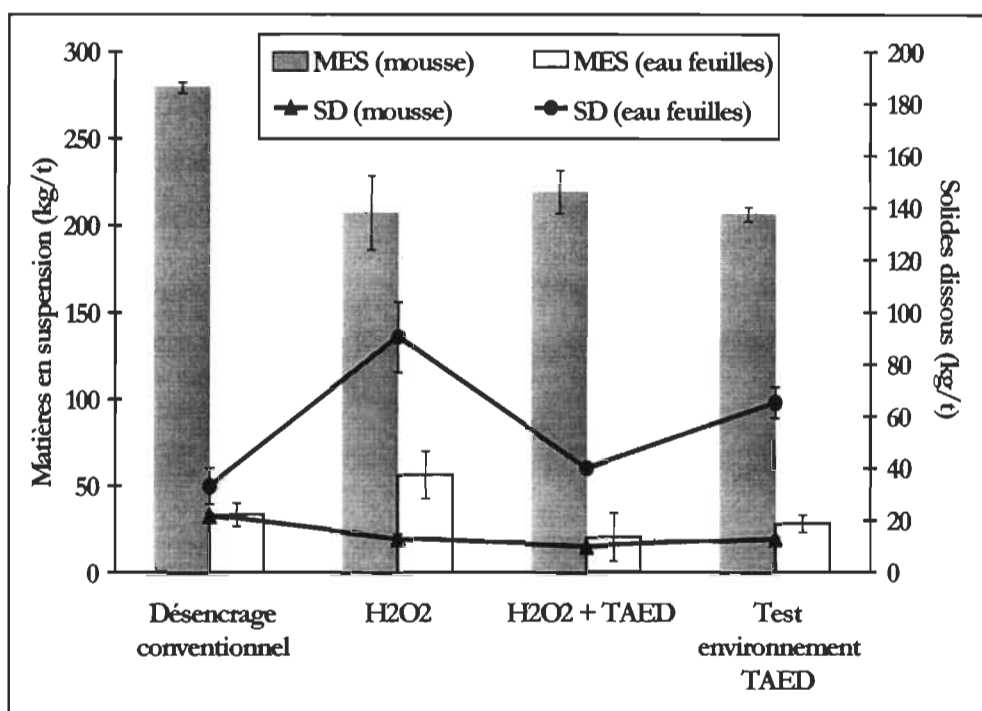
Les solides dissous de l'eau diminuent avec l'ajout de perborate, ce qui pourrait signifier une oxydation des solides dissous facilement biodégradables présents dans l'eau. Les erreurs relatives des solides dissous dans l'eau des feuilles n'apparaissent sur le graphique, celles-ci étant trop faibles.

Lors de l'ajout de l'activateur, cette oxydation des solides dissous est accentuée, ce qui se traduit par une diminution de la quantité de ceux-ci.

Le test environnemental du TAED confirme que l'activateur augmente l'oxydation car lorsqu'il est enlevé du procédé de désencrage, la quantité des solides dissous présents dans l'eau de formation des feuilles augmente.

Afin de juger de la pertinence des deux hypothèses de travail préalablement émises, un bilan des matières en suspension et des solides dissous a été réalisé tenant compte des variations des volumes de la mousse récupérée et de la consistance de la suspension de fibres désencrées. Les valeurs des matières en suspension et solides dissous sont donc exprimées en kg/tonne de pâte produite, unité reprise par les normes gouvernementales.

La figure 4.10 représente les résultats obtenus quant aux matières en suspension et aux solides dissous des rejets pour l'addition de peroxyde au tritrateur.



**FIGURE 4.10** Matières en suspension et solides dissous (kg/t) pour l'addition de peroxyde d'hydrogène avec et sans TAED.

La quantité de matières en suspension dans la mousse d'encre diminue de façon significative lorsque le peroxyde est ajouté par rapport à un désencrage conventionnel. L'addition de peroxyde dans le tritrateur forme des anions perhydroxyles qui attaquent les fines. Il se forme alors des groupements acétals de plus faible poids moléculaire. La diminution des matières en suspension entre le

désencrage conventionnel et le désencrage avec ajout de peroxyde devrait alors être compensée par une certaine augmentation de la quantité de solides dissous présents. Or, nous observons une diminution des solides dissous parallèlement à la baisse des matières en suspension. Certains solides dissous facilement oxydables subissent donc une décomposition totale due à l'ajout de l'agent oxydant.

Lorsque l'activateur TAED est ajouté, on ne constate pas de variation significative des matières en suspension ni des solides dissous dans la mousse d'encre. Cela peut nous indiquer que l'activateur n'a pas d'effet sur l'oxydation des fibres ou que l'action de l'ajout du TAED a été compensée par la diminution des concentrations en hydroxyde de sodium et peroxyde d'hydrogène.

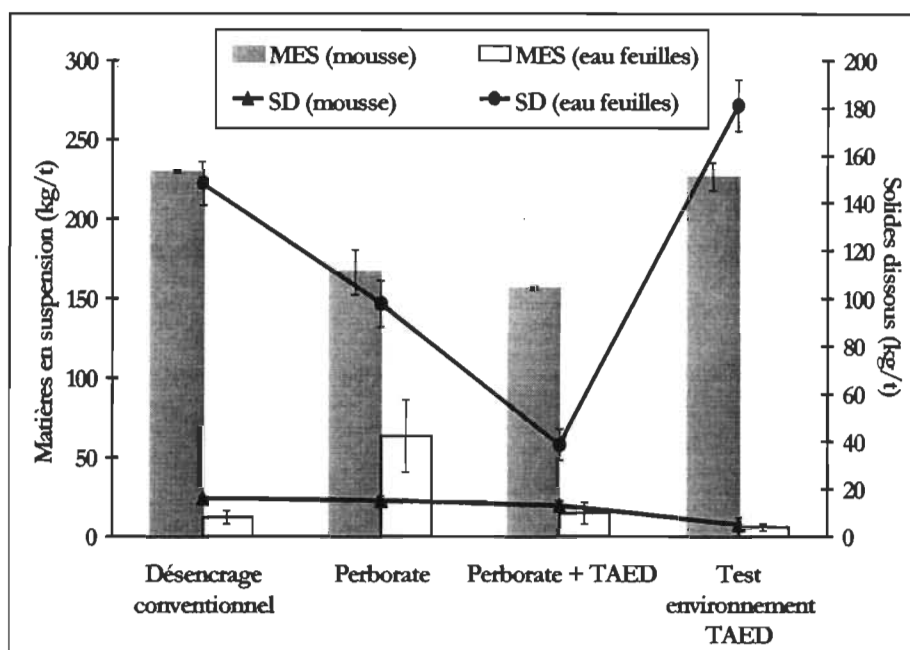
Le choix entre ces deux alternatives se fait à la lumière des résultats du test environnemental du TAED. La figure 4.10, nous indique qu'il n'y a pas de variation significative des matières en suspension ni des solides dissous dans la mousse d'encre que l'activateur soit présent ou non. On peut donc conclure que le TAED n'a pas d'effet sur la quantité de matières en suspension ou de solides dissous dans la mousse d'encre quand il est en présence de peroxyde.

Nous pouvons constater que les valeurs des matières en suspension contenues dans l'eau des feuilles deviennent significatives quand la variation du volume de mousse d'encre et la variation de la consistance de la suspension fibreuse sont prises en compte dans les calculs.

Lorsque le peroxyde est ajouté lors de la trituration, la quantité de matières en suspension augmente légèrement. Cela est dû à une oxydation du peroxyde sur les fibres, produisant des solides dissous. Nous constatons en effet une augmentation parallèle des solides dissous contenus dans l'eau de formation des feuilles.

Si l'activateur est ajouté, on peut constater une diminution significative des matières en suspension. Nous en déduisons que le TAED induit une meilleure oxydation des fibres.

Toutefois, cette hypothèse demeure à confirmer puisque lorsque l'activateur est enlevé; nous remarquons que la quantité de matières en suspension demeure constante et que les solides dissous augmentent. La figure 4.11 représente les résultats obtenus quant aux matières en suspension et aux solides dissous des rejets pour l'addition de perborate au tritrateur.



**FIGURE 4.11** Matières en suspension et solides dissous (kg/t) pour l'addition de perborate de sodium avec et sans TAED.

La quantité des matières en suspension dans la mousse d'encre diminue de façon significative lorsque le perborate de sodium est additionné lors de la trituration. Celui-ci induit donc une meilleure oxydation des fines. Parallèlement, on observe un maintien de la quantité des solides dissous dans la mousse d'encre, ce qui peut se justifier par une décomposition complète d'une partie de ceux-ci. Lors de l'ajout de l'activateur TAED, les quantités de matières en suspension et de solides dissous dans

la mousse d'encre restent inchangées, ce qui pousse à conclure que le TAED n'a pas d'effet sur l'oxydation des fibres ou que l'action de l'ajout de celui-ci est contrecarrée par la diminution des charges de perborate et d'hydroxyde de sodium. C'est la seconde hypothèse qui sera retenue; aux mêmes concentrations de perborate et de NaOH sans ajout de TAED, nous constatons une augmentation significative des matières en suspension dans la mousse d'encre. La quantité de solides dissous diminue, ceci étant dû à une oxydation complète des solides dissous facilement oxydables présents dans la mousse d'encre.

La quantité de matières en suspension présentes dans l'eau de formation des feuilles devient significative lorsque l'on tient compte du bilan de masse qui a été réalisé (figure 4.11). Lorsque le perborate est ajouté au tritrateur, nous constatons une augmentation significative de la quantité de matières en suspension dans l'eau. Cette augmentation est difficilement justifiable car elle est couplée à une diminution significative des solides dissous qui s'expliquerait par une hausse notable de l'oxydation due à l'ajout du perborate. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que le perborate oxyde préférentiellement les solides dissous biodégradables présents dans l'eau de formation des feuilles.

Lorsque le TAED est ajouté, nous constatons une diminution des matières en suspension et une baisse parallèle des solides dissous dans l'eau, ce qui pousserait à conclure que l'activateur augmente de manière significative l'oxydation du perborate sur les fines et les solides dissous biodégradables. Cette hypothèse se vérifie par le test environnemental du TAED où nous observons une constance des valeurs des matières en suspension aux erreurs expérimentales près mais une remontée des quantités de solides dissous dans l'eau de formation des feuilles.

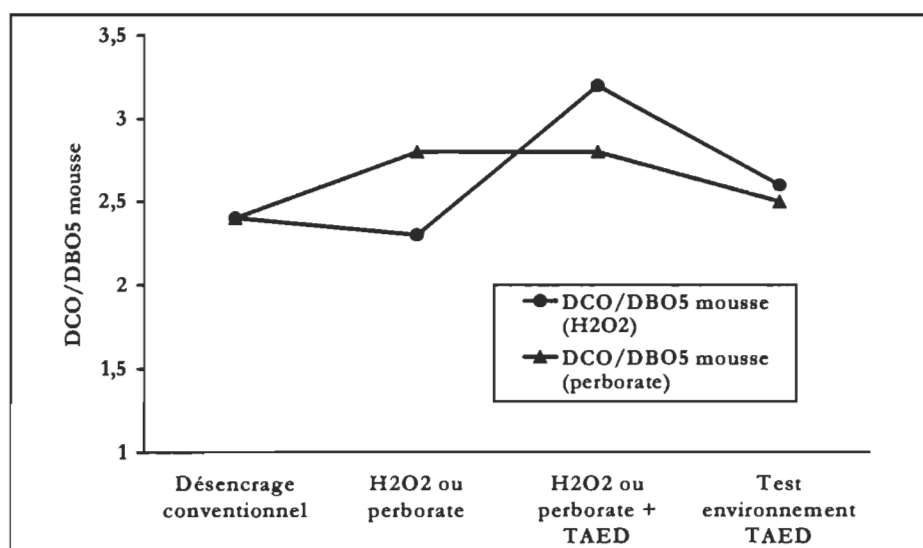
La comparaison des résultats tenant compte des hypothèses de travail (résultats exprimés en mg/L) et ceux n'en tenant pas compte (exprimés en kg/t de pâte produite) nous indique que seule la seconde hypothèse de travail était acceptable, à

savoir que la consistance de la suspension fibreuse à la sortie de la cellule de flottation peut demeurer inchangée dans tous les essais de désencrage. L'hypothèse que le volume de la mousse d'encre récupérée lors de l'étape de flottation peut demeurer constant dans tous les essais était incorrecte après analyse et comparaison des résultats présentés dans les figures 4.8, 4.9, 4.10 et 4.11. Il n'existe en effet pas de bonne corrélation entre les résultats des matières en suspension et des solides dissous dans la mousse d'encre exprimés en mg/L ou en kg/t.

La suite de l'analyse environnementale ne comportera que les résultats tenant compte de la variation de volume de la mousse d'encre et de la variation de consistance de la suspension fibreuse désencrée, ceci permettant une comparaison ultérieure des résultats de ce travail avec les normes gouvernementales imposées aux papetières.

#### 4.2.4.3 Demande chimique en oxygène (DCO) et demande biochimique en oxygène après cinq jours (DBO<sub>5</sub>)

La figure 4.12 représente les rapports DCO/DBO<sub>5</sub> pour la mousse d'encre après désencrages au peroxyde ou au perborate.



**FIGURE 4.12** Rapports DCO/DBO<sub>5</sub> de la mousse d'encre pour les désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate avec et sans TAED.

Le tableau 4.25 reprend l'évolution des valeurs de la demande chimique en oxygène et de la demande biochimique en oxygène dans la mousse d'encre pour les désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate.

**TABLEAU 4.25 Valeurs des DCO et DBO<sub>5</sub> dans la mousse d'encre pour des désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate.**

	<b>DCO (kg/t pâte produite)</b>	<b>DBO<sub>5</sub> (kg/t pâte produite)</b>
<b>Désencrage conventionnel peroxyde</b>	5.9 ± 0.7	2.5 ± 0.1
<b>Désencrage au peroxyde (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	7.1 ± 0.7	3.1 ± 0.3
<b>Désencrage au peroxyde activé (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + TAED)</b>	8.4 ± 0.1	2.6 ± 0.1
<b>Test environnemental TAED Peroxyde</b>	5.5 ± 0.0	2.1 ± 0.1
<b>Désencrage conventionnel perborate</b>	5.2 ± 0.1	2.2 ± 0.1
<b>Désencrage au perborate (SPB)</b>	6.7 ± 0.6	2.4 ± 0.2
<b>Désencrage au perborate activé (SPB + TAED)</b>	5.4 ± 0.1	1.9 ± 0.0
<b>Test environnemental TAED peroxyde</b>	6.4 ± 0.3	2.6 ± 0.0

Lorsque nous ajoutons le peroxyde au tritrateur, le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> de la mousse d'encre diminue légèrement. Ceci est imputable à l'augmentation de la demande biochimique en oxygène qui peut être attribuée à la décomposition totale d'une certaine quantité de solides dissous facilement oxydables. Les nouvelles molécules créées deviennent alors biodégradables.



Lorsque l'activateur TAED est ajouté, nous constatons une augmentation du rapport DCO/DBO<sub>5</sub> due à une diminution de la demande biochimique en oxygène couplée à une augmentation de la demande chimique en oxygène. L'ajout du TAED de haut poids moléculaire induirait cette hausse de demande chimique en oxygène. Cette hypothèse est confirmée lorsque l'activateur est absent dans le test environnemental. Nous constatons une baisse du ratio due principalement à la diminution de la demande chimique en oxygène.

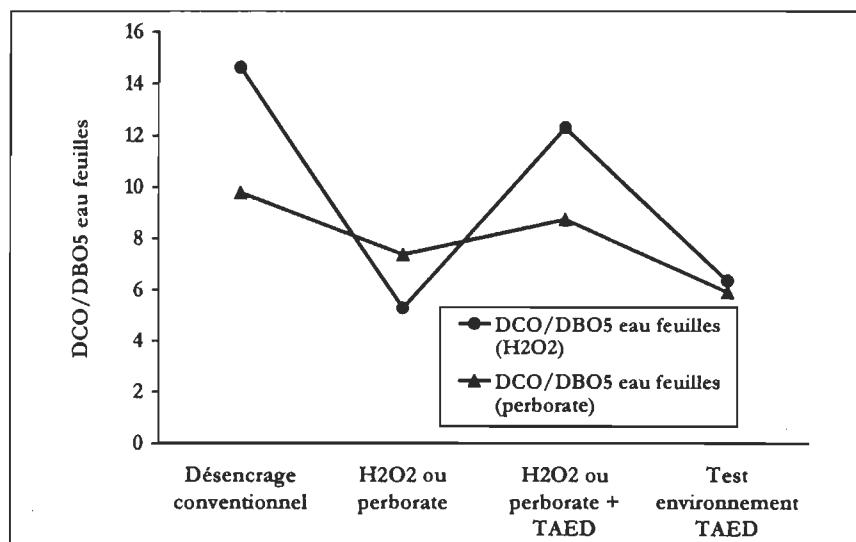
Lorsque du perborate est ajouté dans le tritrateur, le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> augmente, ce qui est imputable à une hausse de la demande chimique en oxygène et à un maintien des valeurs de la demande biochimique en oxygène. Le perborate de sodium est en effet une molécule de haut poids moléculaire et assez complexe.

Le rapport se maintient en présence de l'activateur à cause des diminutions de DCO et DBO<sub>5</sub>. Cela peut s'expliquer par le fait que l'action de l'ajout du TAED a été compensée par la baisse de la concentration en perborate de sodium. En effet, 0,67% de TAED ont été ajoutés alors que la concentration de perborate était baissée de 5,10% à 2,94% en présence de l'activateur.

Lors du test environnemental du TAED, le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> accuse une diminution due aux augmentations de la demande chimique en oxygène inférieure en proportion à celle de la demande biochimique en oxygène. Ce phénomène reste inexpliqué jusqu'à présent.

La figure 4.13 représente les rapports DCO/DBO<sub>5</sub> pour l'eau de formation des feuilles après désencrages au peroxyde ou au perborate.

Le tableau 4.26 reprend l'évolution des valeurs de la demande chimique en oxygène et de la demande biologique en oxygène dans l'eau de formation des feuilles pour les désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate.



**FIGURE 4.13** Rapports DCO/DBO<sub>5</sub> de l'eau de formation des feuilles pour les désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate.

**TABEAU 4.26** Valeurs de DCO et de DBO<sub>5</sub> dans l'eau de formation des feuilles pour des désencrages avec addition de peroxyde ou de perborate.

	DCO (kg/t pâte produite)	DBO <sub>5</sub> (kg/t pâte produite)
Désencrage conventionnel peroxyde	46.8 ± 1.7	3.2 ± 0.0
Désencrage au peroxyde (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	29.6 ± 1.7	5.6 ± 0.0
Désencrage au peroxyde activé (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + TAED)	49.2 ± 2.3	4.0 ± 0.0
Test environnemental TAED Peroxyde	28.0 ± 1.7	4.4 ± 0.0
Désencrage conventionnel perborate	8.8 ± 0.9	0.9 ± 0.0
Désencrage au perborate (SPB)	47.2 ± 4.8	6.4 ± 0.0
Désencrage au perborate activé (SPB + TAED)	28.0 ± 3.7	3.2 ± 0.0
Test environnemental TAED peroxyde	63.8 ± 3.4	10.8 ± 0.0

Lorsque le peroxyde est ajouté au tritrateur, le ratio DCO/DBO<sub>5</sub> diminue. Cela est imputable à une diminution de la demande chimique en oxygène et une augmentation de la demande biochimique en oxygène. L'addition de TAED fait augmenter la DCO et diminuer la DBO<sub>5</sub>. L'activateur serait responsable de ces variations vu qu'il s'agit d'une molécule de haut poids moléculaire et difficilement biodégradable. Il en résulte une augmentation du rapport DCO/DBO<sub>5</sub>. L'explication préalablement avancée est justifiée par le test environnemental du TAED où nous constatons une baisse de DCO quand l'activateur n'est pas ajouté dans le désencrage, à concentrations invariables de peroxyde et d'hydroxyde de sodium.

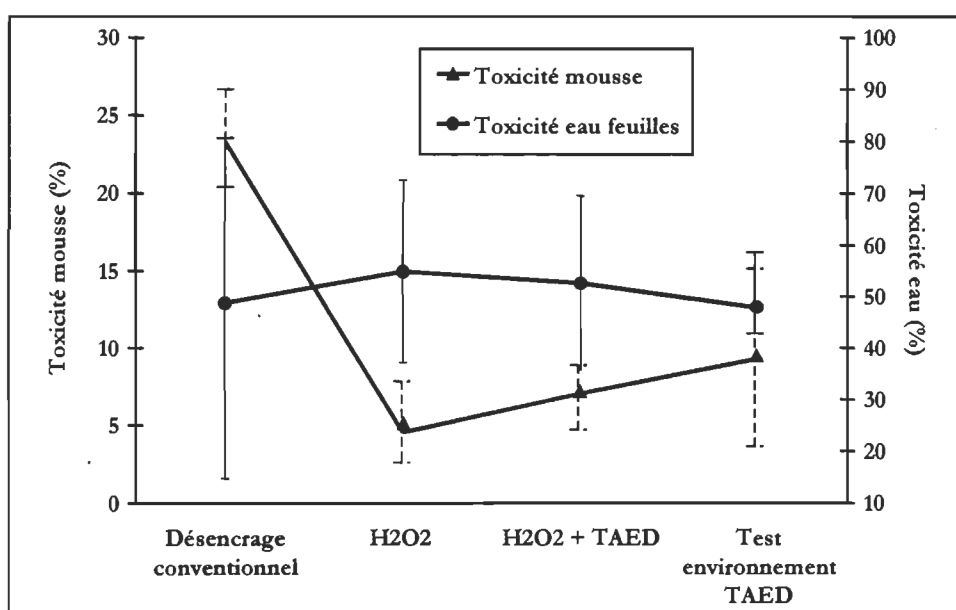
L'addition de perborate dans le procédé de désencrage fait augmenter fortement la demande chimique en oxygène et la demande biochimique en oxygène, comme l'augmentation de la DCO est supérieur, le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> diminue en conséquence. Bien que le perborate est une molécule complexe et de haut poids moléculaire, il nous apparaît qu'une partie de celle-ci serait biologiquement dégradée.

Lorsque le TAED est ajouté, nous constatons dans le tableau 4.26 des diminutions significatives de DCO et DBO<sub>5</sub> ayant pour conséquence une légère augmentation du rapport DCO/DBO<sub>5</sub>., compte tenu que la diminution de DBO<sub>5</sub> est plus importante en proportion. L'action de l'ajout de l'activateur serait donc compensée par la diminution de charge du perborate principalement.

Cette hypothèse n'est pas vérifiée entièrement par le test environnemental du TAED puisque, aux mêmes concentrations de perborate et d'hydroxyde de sodium, le fait de ne pas ajouter le TAED fait cependant augmenter la DCO. Cette augmentation est difficilement justifiable. Par contre, la hausse de DBO<sub>5</sub> en absence de TAED est due à l'enlèvement d'une molécule difficilement biodégradable par les micro-organismes.

#### 4.2.4.4 Toxicité

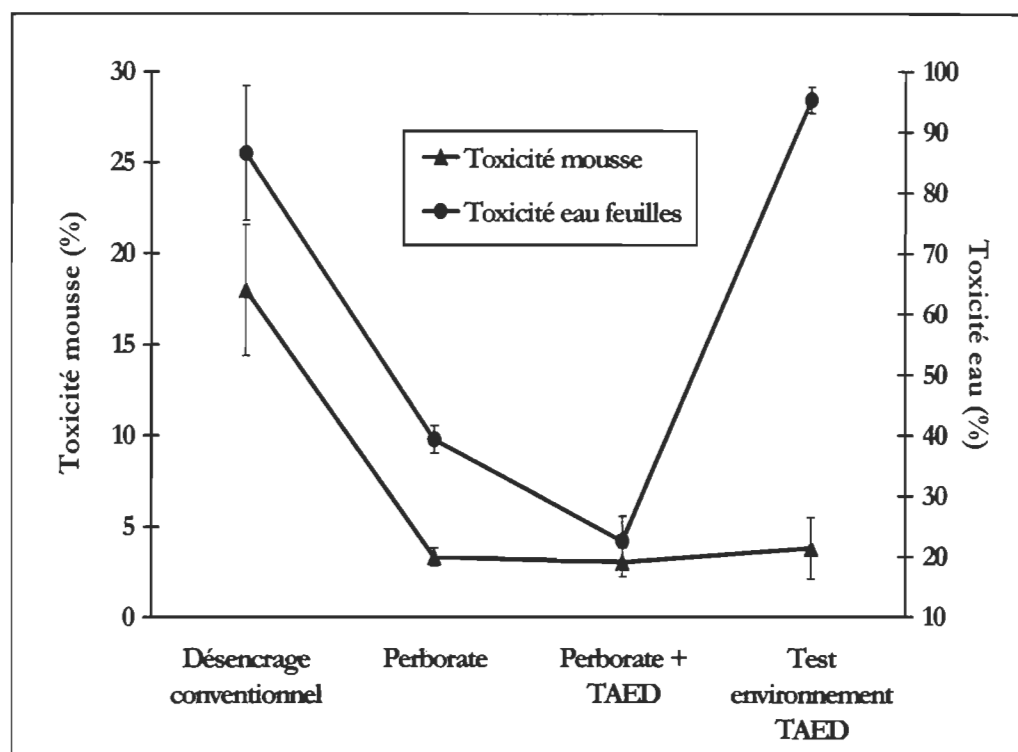
La mesure de la toxicité a été réalisée avec l'appareil Microtox. Les résultats sont exprimés en concentration effective causant 50% de baisse de bioluminescence émise par les bactéries. La figure 4.14 montre les toxicités des rejets des désencrages effectués en présence de peroxyde avec et sans activateur TAED. Une augmentation de la valeur de toxicité signifie que l'effluent est moins toxique pour l'environnement.



**FIGURE 4.14 Toxicité pour l'addition de peroxyde d'hydrogène avec et sans TAED.**

L'addition de peroxyde au tritrateur entraîne une augmentation de la toxicité de la mousse d'encre, la concentration effective diminue en effet de 23% à 5%. Cependant, l'utilisation de l'activateur TAED combiné au peroxyde ne provoque pas de variation significative dans les résultats de toxicité, aux erreurs expérimentales près.

Les mesures de toxicité pour l'eau de formation des feuilles sont significativement équivalentes et une addition de peroxyde ou de peroxyde activé ne provoque aucune augmentation significative de la toxicité. La figure 4.15 montre les résultats de toxicité obtenus pour les désencrages au perborate.



**FIGURE 4.15 Toxicité pour l'addition de perborate de sodium avec et sans TAED.**

Comme pour le peroxyde, la mousse d'encre des désencrages non-conventionnels avec addition de perborate présente une hausse de la toxicité par rapport au désencrage conventionnel, puis un maintien des valeurs de celle-ci aux erreurs expérimentales près.

Cependant, pour l'eau de formation des feuilles, une diminution de la toxicité peut s'observer quand l'activateur est enlevé du procédé. Cela permet de déduire que le TAED, en présence de perborate, hausse la toxicité de l'eau des feuilles.

#### 4.2.4.5 Normes environnementales

Considérons les normes gouvernementales dans un contexte plus global. Les usines désirent actuellement être les moins polluantes possibles. Elles sont tenues de respecter des législations sur la demande biochimique en oxygène, les matières en

suspension et la toxicité. Ces trois paramètres doivent bien sûr être les plus bas possible.

Une confrontation des résultats exprimés en kg/tonne de pâte produite a été réalisée afin de déterminer la combinaison de produits chimiques permettant d'atteindre la blancheur de 60% ISO exigée par le marché tout en respectant le mieux les contraintes environnementales. Le tableau 4.27 reprend l'analyse globale des résultats. Le symbole « X » représente l'alternative à choisir afin de minimiser les paramètres environnementaux tels que MES, DBO<sub>5</sub> et toxicité.

**TABLEAU 4.27 Analyse environnementale globale des résultats.**

	MES		DBO <sub>5</sub>		TOXICITÉ	
	MOUSSE	EAU	MOUSSE	EAU	MOUSSE	EAU
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>						<b>X</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + TAED</b>					<b>X</b>	<b>X</b>
<b>SPB</b>						
<b>SPB + TAED</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>	<b>X</b>		

Il apparaît que la combinaison perborate activé soit la plus performante au point de vue des rejets en matières en suspension et en demandes biologiques en oxygène. Par contre, nous remarquons une faiblesse de cette combinaison au niveau de la toxicité, que ce soit dans le cas de la mousse d'encre ou de l'eau de formation des feuilles.

Il semblerait que le perborate et l'activateur considérés séparément ne soient pas toxiques. Par contre, un mélange de ces derniers appliqué sur les fibres de papier provoque une certaine toxicité alors que ce même mélange appliqué sur les fibres textiles ne pose pas de problème. Ce point reste pour le moment inexplicable. Peut-être une connaissance plus approfondie du mécanisme de réaction entre le perborate de sodium et l'activateur TAED permettrait d'apporter une solution au problème de la hausse de la toxicité.

## CHAPITRE 5

### CONCLUSION

---

L'analyse des propriétés optiques a montré que l'activateur TAED est efficace à des températures de 40°C et permet d'atteindre des niveaux de blancheur de 60% ISO tout en réalisant des économies de 33% de peroxyde d'hydrogène et de plus de 40% de perborate de sodium. La concentration effective d'encre résiduelle sur le papier après l'étape de flottation est réduite autant dans le cas du peroxyde que du perborate, et ce en présence de l'activateur. L'opacité se maintient au niveau du papier encré de référence. Les coefficients de diffusion et d'absorption ont respectivement augmenté et diminué par rapport à la référence, ce qui améliore la qualité du papier formé.

L'analyse des propriétés physiques démontre que le procédé de désencrage conventionnel permet d'améliorer la résistance des papiers. L'addition d'agent oxydant à l'étape de trituration a cependant peu d'effet sur les propriétés physiques des papiers. Toutefois, l'utilisation de peroxyde activé ou de perborate activé permet d'améliorer la longueur de rupture et l'indice d'éclatement.

En ce qui concerne les coûts de production, l'utilisation du perborate permet de concurrencer le peroxyde qui représente actuellement l'unique agent oxydant utilisé dans le domaine du désencrage. Le TAED industriel peut également être utilisé dans le domaine des pâtes et papiers puisqu'il a démontré une bonne efficacité à 40°C. Si le prix diminuait alors de façon significative, il deviendrait rentable de l'appliquer.

Le pH et la température, autant pour la mousse récupérée à la flottation que pour l'eau de formation des feuilles, sont en accord avec les normes gouvernementales, à savoir, un pH entre 6,0 et 9,5 et une température inférieure à 65°C. Dans le cadre d'un bilan environnemental global, la combinaison perborate de sodium-TAED permet de respecter le niveau de blancheur de 60% ISO exigé par le marché et génère les rejets les plus

faibles en matières en suspension et en demande biochimique en oxygène dans les effluents de nos procédés de désencrage.

Une augmentation de toxicité est cependant observée lorsque le perborate activé est en présence de fibres de papier. Des recherches portant sur les mécanismes réactionnels du perborate, du TAED et des fibres de papier sont nécessaires afin d'élucider cette augmentation de la toxicité de l'effluent.

Dans les travaux futurs, il serait intéressant d'évaluer l'impact de ces nouvelles alternatives (peroxyde ou perborate, avec ou sans activateur) sur le mélange de fibres principalement utilisé (70% papier journal/30% magazine) dans l'industrie de désencrage. Une étude sur la réversion de blancheur de ces papiers désencrés serait également nécessaire afin de constater l'efficacité de ces nouveaux agents de blanchiment à préserver le niveau de blancheur acquis.



## CHAPITRE 6

### BIBLIOGRAPHIE

---

1. BORDE, V. "Les usines sont prêtes", Forêt & Conservation, janvier-février 1995, p. 15-19.
2. BADAR, T. A., CURBIRTH, J., "Environmental impact of recycling in the paper industry", TAPPI Proceedings, Environmental Conference, 1993, p. 675-687.
3. ANONYME, "La crise de l'entreposage des déchets donne un nouvel élan au recyclage", Journal des Pâtes et Papiers, janvier-février 1990, p. 13-17.
4. TRACY, G. A., "A comparison of the BOD loading of flotation and a conventional de-inking system", Tappi, 1978, p. 351-355.
5. CÔTÉ, Y., "Lever l'encre!", Les papetières du Québec, 1:2, 1990, p. 11-13.
6. VARENNES, S., DANEAU, C., PARENTEAU, M., "Bleaching of thermomechanical pulp with sodium perborate", Tappi Journal, 79 (3), March 1996, p. 245-250.
7. GILBERT, A. H. "Effective bleaching with sodium perborate", Detergent Age, June 1967, Presented at the 40th Annual Soap and Detergent Association Meeting, New York, January 27, 1967, p. 18-21.
8. DELATTRE, M. G., DECAMPS, A. R., "Le perborate de sodium et les produits modernes de lavage", Parfums, Cosmétiques, Savons, 2 (10), octobre 1972, p. 425-437.
9. HELLER, G., PAWEL, A. Tenside, Surfactants, Detergents, 23, 1986, p. 73.
10. ASPER, J., "Introduction to printing technology and ink chemistry", Tech'92, Recycling & Deinking Course, Toronto (Ontario), April 26-May 1, 1992.
11. CASEY, J. P., Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology, 3<sup>ième</sup> édition, volume IV, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York, U.S.A., 1980, p. 2225-2229.
12. DUNN, H., BURACHINSKY, B. V., ELY, J. K., GREUBEL, P. W., Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed., vol. 11, Mark, H. F., McKetta, J. J., Othmey, D. F., John Wiley & Sons, New York, 1966, p. 611-632.

13. SHRINATH, S. A., SZEWCZAK, J. T., BOWEN, I. J., "A review of ink removal techniques in current deinking technology", TAPPI Proceedings Engineering Conference, 1990, p. 803-818.
14. JARREHULT, B., HORACEK, R. G., LINDQUIST, M.-L., "Deinking of wastepaper containing flexographic inks", TAPPI Proceedings Pulping Conference, Seattle, October 1989, p. 392-405.
15. SULZBERG, T., KVEGLIS, A., Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, 2nd edition, Edit. Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menger, G., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 13, p. 368-398.
16. McCORMICK, D., "Chemistry of flotation and washing for deinking newprint. Part II: Particle interactions and systems", TAPPI Proceedings Pulping Conference, Seattle, 1991, p. 141-155.
17. WOODWARD, T. W., "Chemical Processing Aids in Papermaking: A Practical Guide. Chapter 14: Deinking", TAPPI Press, 1992, p. 179-206.
18. ALI, T., EVANS, T. D., FAIRBANK, M. G., McARTHUR, D., WHITING, P., "The role of silicate in peroxide brightness of mechanical pulp. Part VI : Interactions of silicate and papermaking polymers", Journal Pulp and Paper Science, 16 (6), 1990, p. J169-J172.
19. COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S., DENCE, C. W., "Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part II : Hydrogen peroxide stability in the presence of sodium silicate", Journal Pulp and Paper Science, 15 (1), 1989, p. J3-J10..
20. MATHUR, I., "Chelant optimization in deinking formulation", 1991 Recycling Forum, CPPA, Montréal, 1991, p. 49-55.
21. COLODETTE, J. L., ROTHENBERG, S., DENCE, C. W., "Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part III : Hydrogen peroxide stability in the presence of magnesium and combinations of stabilizers", Journal Pulp and Paper Science, 15 (2), 1989, p. J45-J50..
22. ROSEN, M. J., "Surfactants and interfacial phenomena", Wiley-Interscience Publication, 1978.
23. BECHSTEIN, G., UNGER, E., "Performance of collectors in the deinking-flotation process", Zellstoff Paper, 21-10, 1972, p. 297-306.
24. LEJA, J., "Flotation: Surface chemistry of froth flotation", Plenum Press, New York, U.S.A., 1982.

25. HARRISON, A., "Flotation deinking is critical in unit process method of deinking", Pulp & Paper, March 1989, p. 60-65.
26. FERGUSON, L. "Flotation Deinking Technology", Tech'92, Recycling & Deinking Course, Toronto (Ontario), April 26-May 1, 1992.
27. HORACEK, R. G., JARREHULT, B., "Chemical Application Expands in Washing/Flotation Deinking Systems", Pulp & Paper, March 1989, p. 97-99.
28. BERNARD, E., "Désencrage: nouveaux procédés", ATIP, 33-9, 1979, p. 429-440.
29. LINCK, E., BRITZ, H., "Ink and Speck Removal Efficiency - A Matter of the Right Flotation Cells", TAPPI Pulping Conference, 1990, p. 123-131.
30. SZATKOWSKI, M., FREYBERGER, W. L., Trans. Inst. Mining Metall., 94-6, 1985, p. 61.
31. WHITE, L. R., Journal Chem. Soc., Faraday I, 73, 1977, p. 390.
32. SILVERI, L., "Dispositif de flottation et systèmes de désencrage intégrés ou mixtes", Papier, carton et cellulose, juin 1984.
33. CHABOT, B., "L'impact de la quantité d'agent flocculant et de la température d'opération sur la grosseur des particules d'encre flottées", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada, 1988, p. 90-117.
34. LARSSON, A., STENIUS, P., ODBERG, L., "Surface chemistry in flotation deinking; Part 1. The flotability of model ink particules", Svensk papperstidning, 87-18, 1984, p. R158-R169.
35. PELLETIER, C., "Blanchiment au peroxyde de la pâte désencrée dans un tritrateur à haute consistance", Thèse de maîtrise en sciences des pâtes et papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada, 1992, p. 23-29.
36. GARCEAU, J. J., "Pâtes mécaniques et chimico-mécaniques", Chap. 7, ed. Association Canadienne des Pâtes et Papiers, 1989, p- 202-224.
37. HEIMBURGER, S., A., MENG, T., , "Bleaching of deinked stock grades", TAPPI International Mechanical Pulping Conference, 1991, p. 329-340.
38. BOVIN, A., "Improved flotation deinking by development of the air mixing chamber", TAPPI Pulping Conference, 1, 1984, p. 37-42.

39. HELMLING, O., SÜSS, H., U., EUL, W., , "Upgrading of waste paper with hydrogen peroxide", TAPPI Pulping Conference, 2, 1986, p. 407-417.
40. PAPAGEORGES, G., DeCEUSTER, J., "The use of hydrogen peroxide in waste paper recycling", Chemical Age of India, 27 (5), 1976, p. 451-464.
41. VAUTIER, F., BEVER, V., "Chemical upgrading of waste paper", The Pira Secondary Fibre Programme, février/mars 1889, p. 1-7.
42. CARMICHAEL, D., L., "The use of hydrogen peroxide in the de-inking of newprint", Pulp and Paper Canada, 91 (10), 1990, p. T365-T368.
43. P. F. T. SCHIRCH & C. A. S. DO SANTOS, WALSH, P., "Hydrogen peroxide in white water treatment: analisys of four years of industrial treatment", Environmental Conference, vol. 1, 1993, p. 165-173.
44. HELMLING, O., SÜSS, H. U., EUL, W., "Upgrading of waste paper with hydrogen peroxide", Tappi Pulping Conference, vol. 2, 1986, p. 407-417.
45. WALSH, P. B., HOYOS, M., SECCOMBE, R. C., "Practical mill experience with the use of hydrogen peroxide reinforced extraction stages to reduce and/or eliminate the use of elemental chlorine in hardwood kraft pulps for AOX reduction", Environmental Conference, vol. 3, 1992, p. 1129-1133.
46. BOWERS, A. R., GADDIPATI, P., ECKENFELDER, W. W. Jr, MONSEN, R. M., "Treatment of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide", Water Science Technology, 21, 1989, p. 477-486.
47. SCHNELL, A., SKOG, S., SABOURIN, M. J., "Chemical characterization and biotreatability of alkaline-peroxide mechanical pulping effluent", Environmental Conference, vol. 1, 1993, p. 187-199.
48. LARISCH, B. C., DUFF, S. J. B., "Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and DTPA on the characteristics and treatment of TCF and ECF bleached pulping effluent", International Environmental Conference & Exhibits, vol. 2, 1996, p. 551-557.
49. GRACE, T. M., MALCOLM, E. W., "Pulp and Paper Manufacture", Alkaline Pulping, vol. 5, 3<sup>ième</sup> édition, Published by the Joint Textbook committee of the Paper Industry, TAPPI, 1983, p. 400.
50. JORDAN, B., O'NEILL, M. "The case for switching to CIE L\*a\*b\* color description of paper", Pulp and Paper Canada, 88 (10); 1987, p. T382
51. CASEY, J. P., "Pulp and Paper", Chemistry and Chemical Technology, volume III, 3<sup>ième</sup> édition, John Wiley & Sons, New York, U.S.A, 1981, p. 1715-1874.

52. "Règlements sur les fabriques de pâtes et papiers", Q-2, r.12 et [Q-2, r.12.1], à jour au 1<sup>er</sup> mars 1994, dernière modification: 31 décembre 1993, Editeur officiel du Québec, Bibliothèque nationale du Québec, Québec, 1994, p.1-48.
53. ROGERS, B. et al., "The effect of outside chips storage on the extractives of white spruce", Pulp and Paper Magazine, 73, 1972, p. 214-220.
54. Tappi Notes, Papermaking Chemical Processing Aids Seminar, Tappi Press, New Orleans, LA, April 16-18, 1986.
55. WHITMAN, F. A., "The effect of pulpwood aging on groundwood brightness", Tappi journal, 40-1, 1957, p. 20-24.
56. DENCE, C., REEVE, D. W., "Pulp Bleaching. Principles and Practice", TAPPI Press, 1996, p. 436-459.
57. Du MANOIR, J. R., "Hydrogen Peroxide Bleaching of Mechanical Pulp", Mechanical Pulping Course, CPPA, Tech'90.
58. HOFMANN, J., JUST, G., PRITZKOW, W., SCHMIDT, H. "Bleaching activators and the mechanism of bleaching activation", Journal für praktische Chemie, Chemiker-Zeitung, 334, 1992, p. 293-297.
59. NIEUWENHUIS, K. J. "Activators for oxygenated bleaches at low temperatures", Original Scientific Paper, p. 321-335.
60. BECKER, G. Tenside, Surfactants, Detergents, 13, 1976, p. 16.
61. Tappi Test Methods, 1991.
62. FERGUSON, L. D., "Deinking chemistry: part 1", Tappi Journal, 75 (7), 1992, p. 75-83.
63. CASTRO CALOCA, C., "Utilisation de différents gaz en désencrage par flottation", Thèse de maîtrise en sciences des pâtes et papiers, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Canada, 1992, p. 34.
64. Section technique de l'Association canadienne des producteurs de pâtes et papiers, "Méthodes d'essai normalisées", octobre 1993.
65. Chemical Market Reporter, 28 octobre 1996, p. 26-33.